

Ladungsdichtvariation und SI-ROMP photochromer Homopolymere in Mesoporen

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation eingereicht von
Dipl.-Chem. Fabio Krohm
aus Offenbach am Main

Referent:	Jr. Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen
Korreferent:	Prof. Dr. Markus Biesalski
Tag der Einreichung:	19. Dezember 2016
Tag der mündlichen Prüfung:	10. Februar 2017

Darmstadt 2017
D17

Abriss des Lebens- und Bildungsganges

05/2016 – heute	Laborleiter Qualitätskontrolle, EMS-CHEMIE AG, Unternehmensbereich EMS-Griltech Domat/Ems, Schweiz
12/2011 – 02/2017	Promotion, Jr. Prof. Dr. A. Andrieu-Brunsen, Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt <i>Kontrollierte Mesoporenfunktionalisierung über graduelle</i> <i>Initiatorordichtevariation und SI-ROMP photochromer</i> <i>Homopolymere</i>
04/2004 – 10/2011	Diplomstudium Chemie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Fokus: Organische Chemie Wahlpflichtfach: Chemische Technik Diplomarbeit, Prof. Dr. Hans-Achim Wagenknecht <i>Photokatalytische nucleophile Additionen an 1,1'-Diphenylethylen</i> Abschlussnote: 1,8
08/1994 – 03/2003	Hans-Purrmann-Gymnasium Speyer

(Datum, Unterschrift)

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen präsentiert:

- I. **F. Krohm**, H. Didzoleit, M. Schulze, C. Dietz, R. W. Stark, C. Hess, B. Stühn, A. Brunsen: "Controlling Polymerization Initiator Concentration in Mesoporous Silica Thin Films", *Langmuir* **2014**, 30, 369–379.
 - II. J. Elbert, **F. Krohm**, C. Rüttiger, S. Kienle, H. Didzoleit, B. N. Balzer, T. Hugel, B. Stühn, M. Gallei, A. Andrieu-Brunsen: "Thin Films: Polymer-Modified Mesoporous Silica Thin Films for Redox-Mediated Selective Membrane Gating", *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 1591–1601.
 - III. **F. Krohm**, J. Kind, R. Savka, M. Alcaraz Janßen, D. Herold, H. Plenio, C. M. Thiele, A. Andrieu-Brunsen: "Photochromic Spiropyrane- and Spirooxazine-Homopolymers in Mesoporous Thin Films by Surface Initiated ROMP", *J. Chem. Mater. C* **2016**, 4, 4067–4076.
 - IV. **Workshopbeitrag**: Mündlicher Vortrag & Posterpräsentation auf Doktorandentag der Technischen Universität Darmstadt (Darmstadt; 29.01.2014)
Poster: "Polymer-Density Variation in Mesoporous Silica Films and its Effect on Permselectivity", **F. Krohm**, A. Andrieu-Brunsen
Vortrag: „Mesoporous Silica Thin Films to Control Ionic Permselectivity“, **F. Krohm**, A. Andrieu-Brunsen
 - V. **Konferenzbeitrag**: Mündlicher Vortrag & Posterpräsentation auf Soft Control Konferenz (Darmstadt; 22–24.09.2013)
Poster: "Functional Density Variation by Direct Co-condensation of Polymerization Initiator into Mesoporous Silica Membranes", **F. Krohm**, A. Andrieu-Brunsen
Vortrag: "Functionalization of Mesoporous Silica Thin Films and Control of Ionic Permselectivity", **F. Krohm**, A. Andrieu-Brunsen
 - VI. **Konferenzbeitrag**: Posterpräsentationen auf COPS-X Konferenz (Granada; 11–14.05.2014):
 1. **Poster**: "Polymer-Density Variation for Gradual Ionic Permselectivity Control in Mesoporous Silica Films", **F. Krohm**, A. Andrieu-Brunsen
 2. **Poster**: "Polymer-Modified Mesoporous Silica Thin Films and Redox-Mediated Selective Membrane Gating", J. Elbert, **F. Krohm**, C. Rüttiger, S. Kienle, H. Didzoleit, B. N. Balzer, T. Hugel, B. Stühn, M. Gallei, A. Andrieu-Brunsen
 - VII. **Konferenzbeitrag**: Posterpräsentation auf MSE-Konferenz (Darmstadt; 23–25.09.2014):
Oral Poster: "Polymer Density Variation of Gradual Ionic Permselectivity Modulation in Mesoporous Silica Thin Films", **F. Krohm**, A. Andrieu-Brunsen
-

Danksagung

Allen voran möchte ich meiner Betreuerin Jr. Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen für die zielorientierte Projektaufstellung und die exzellente Betreuung in den letzten fünf Jahren danken. Nur mit ihrem tiefgreifenden Verständnis mesoporöser Silicafilme, als auch ihrer Expertenkenntnis in diversen Oberflächencharakterisierungsmethoden und in Polymerchemie, wurde es mir ermöglicht meine Aufgaben als Promovend zu bewältigen. Ferner möchte ich meinen Kolleginnen Laura Silies, Nicole Herzog und Stefanie Richter für ihre Unterstützung bei Fachfragen und für das gegenseitige Zuarbeiten danken. Auch den Studenten Marcel Krauß, Christian Stadtmüller, Sissy Thalmann und Christian Götzelmann möchte ich für ihren Einsatz in ihren Experimenten danken, die zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Außerdem möchte ich Jonas Kind und Daniel Frank für das Korrekturlesen meiner Dissertation danken.

Ebenfalls möchte ich der gesamten Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Markus Biesalski für die hervorragende Arbeitsatmosphäre danken: Prof. Dr. Markus Biesalski für alle Ideen und sein Wissen, das er mit seinen Doktoranden teilt und ihnen zukommen lässt, wovon jeder Einzelne in der Gruppe stark profitiert. Heike Herbert für die GPC-Analysen, Martina Ewald für technische Fragen, Dr. Helge Schenderlein für viele Informationen zu Spiropyranen, Dr. Sander Klemme für die Einführung in die Ellipsometrie und Wei Li für Problemlösungen bei der LUMATEC-Lampe.

Darüber hinaus möchte ich Herrn Prof. Hess und seinen Mitarbeitern für die Durchführung von XPS-Messungen, Herrn Prof. Stühn und Haiko Didzoleit für XRR-Messungen, Herrn Prof. Dr. Stark und Dr. Christian Dietz für AFM-Messungen, Frau Prof. Dr. Thiele, Jonas Kind, M. Alcaraz Janßen und D. Herold für NMR-Messungen und UV/Vis-Messungen, Prof. Dr. Plenio und seinen Mitarbeitern für die Versorgung mit *N*-Grubbs-Hoveyda-Typ-Katalysator und Prof. Dr. Schneider und Deepu Babu für die Unterstützung bei der Durchführung der Plasmabehandlung danken.

Ebenfalls möchte ich meinen lieben Eltern Wilhelm Krohm und Silvia Krohm, für ihre dauerhafte Unterstützung danken. Ausserdem möchte ich meiner Schwester Rose Krohm danken, weil ich auch auf sie im Leben immer zählen konnte.

*„Überzogenes Vertrauen in die Vorhersagbarkeit der Welt wird durch
die illusorische Gewissheit retrospektiver Einsichten gestützt.“
– Daniel Kahneman*

Inhaltsverzeichnis

1.....Einführung	1
1.1. Mesoporöses Silica als Matrix für oberflächengebundene Polymere	3
1.2. Steuerung der Porenzugänglichkeit durch Oberflächenfunktionen in Mesoporen und photoresponsive Polymere	10
2.....Zielsetzung und Strategie	16
2.1. Graduelle Kontrolle ionischer Permselectivität in mesoporösen Filmen durch Polymervariation von Poly[2-(methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid	16
2.2. Synthese mesoporöser lichtresponsiver Silicafilme	19
3.....Methoden	21
3.1. Photochemische Reaktionen von Benzophenon	21
3.2. Ringöffnungsmetathese-Polymerisation	24
3.3. UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen an spiropyran- und spirooxazinhaltigen Verbindungen	29
3.4. Rasterkraftmikroskopie (AFM)	36
3.5. Ellipsometrie	44
3.6. Cyclovoltammetrie	52
4.....Mesoporöse BPSi- und NH ₂ Si-Filme zur Kontrolle der Initiator-dichte	58
4.1. Funktionelle Charakterisierung mesoporöser NH ₂ Si- und BPSi-Filmen	60
4.2. Strukturelle Charakterisierung mesoporöser NH ₂ Si- und BPSi-Filmen	64
4.3. Cyclovoltammetrische Untersuchungen zur Modulation ionischer Permselectivität in mesoporösen NH ₂ Si- und BPSi-Filmen	72
4.4. UATR-IR Studie zu pH-abhängigen Änderungen der Funktionen in mesoporösen NH ₂ Si-Filmen	78
5.....Einstellung der Polyelektrolytmenge (PMETAC) in mesoporösen Aminosilica- und Benzophenonsilicafilmen über die Initiator-dichte	81
5.1. Funktionelle Charakterisierung	83
5.2. Kraft-Abstands-Kurven als Indikator der relativen Poly[2-(methacryloyloxy)-ethyl]trimethylammoniumchlorid-Menge auf mesoporösen NH ₂ Si- und BPSi-Filmen	90
5.3. Ionische Permselectivität mesoporöser PMETAC-haltiger NH ₂ Si- und BPSi-Filme	93
6.....Lichtresponsive mesoporöse Silicafilme	98
6.1. Synthese & Charakterisierung mesoporöser Allylsilicafilme	99
6.1.1. Deaktivierung der äußeren Oberfläche mesoporöser Filme durch Plasmabehandlung	104
6.2. Synthese & Charakterisierung des Spiropyran- und Spirooxazinspolymers	105
6.2.1. Synthese und Schaltverhalten photochromer Eigenschaften von spiropyran- und spirooxazinhaltigen Monomeren	106
6.2.2. Herstellung der Spiropyran- und Spirooxazinslösungs-polymere	116
6.2.3. UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen der Lichtresponsivität des Spiropyran- und Spirooxazinhomopolymers in Lösung	118
6.2.4. NMR-Experimente zur Ermittlung der molaren Extinktionskoeffizienten von SP-Nb und SPO-Nb	125

6.2.5.	Experimente zur UV-Stabilität der spiropyran- und spirooxazinhaltigen Monomere, Polymere und mesoporösen Allylsilicafilme	131
6.3.	Synthese & Charakterisierung lichtresponsiver, spiropyran- und spirooxazinhaltiger mesoporöser Allylsilicafilme	140
6.3.1.	Herstellung Spiropyran- und Spirooxazinpolymer funktionalisierter mesoporöser Silicafilme: Evaluation drei verschiedener Synthesestrategien	140
6.3.2.	Ringöffnungsmetathese-Polymerisation der Spiropyran- und Spirooxazinmonomere an mesoporösen Allylsilicafilmen	142
6.4.	UV/Vis-Spektroskopie an spiropyran- und spirooxazinhaltigen mesoporösen Allylsilicafilmen	151
6.4.1.	Lichtresponsivität der spiropyran- und spirooxazinhaltigen mesoporösen Allylsilicafilme	151
6.5.	Modulation ionischer Permselectivität in lichtsteuerbaren Allylsilicafilmen	163
6.5.1.	Spiropyranhaltige lichtsteuerbare mesoporöse Allylsilicafilme auf dem Weg zur Kontrolle von ionischer Porenzugänglichkeit geladener Testmoleküle	165
6.5.2.	Verhalten lichtsteuerbarer mesoporöser Allylsilicafilme in cyclovoltammetrischen Untersuchungen hinsichtlich ionischer Permselectivität vor und nach UV-Belichtung des angebundenen Spiropyranpolymers PSP-Nb	168
7.....	Zusammenfassung	173
8.....	Experimentalteil	176
8.1.	Verwendete Chemikalien und Materialien	176
8.2.	Verwendete Geräte	178
8.2.1.	Ellipsometer	178
8.2.2.	UATR-IR-Spektroskop	178
8.2.3.	UV/Vis-Spektrometer	179
8.2.4.	Hochleistungslampe zur Belichtung lichtresponsiver spiropyran- und spirooxazinhaltiger Verbindungen	180
8.2.5.	Gelpermeationschromatographie (GPC)	180
8.2.6.	Cyclovoltammetrie	180
8.2.7.	Rasterkraftmikroskopie	181
8.2.8.	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	182
8.2.9.	Kontaktwinkelmessung	183
8.2.10.	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	183
8.2.11.	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	184
8.2.12.	Massenspektrometrie	184
8.2.13.	Röntgenreflektometrie	184
8.2.14.	Profilometer	185
8.2.15.	CO ₂ -Plasmabehandlung	186
8.3.	Synthese von (4-(3-(Triethoxysilyl)propoxy)(phenyl)methanon (3) (BP-Silan)	187
8.4.	Synthese mesoporöser Organosilicafilme durch Cokondensation	188
8.4.1.	Funktionalisierung der Aminogruppen mit Trifluoressigsäureanhydrid	190
8.5.	Anbindung von 4-Benzoylbenzoesäure an NH ₂ Si-Filme und freie radikalische Polymerisation von METAC an mesoporösen Benzophenon-funktionalisierten Aminosilica- und Benzophenonsilicafilmen	191
8.6.	Synthese lichtresponsiver Monomere	192

8.6.1.	1'-(2-(Propylcarbamylmethacrylamido)ethyl)-3',3'-dimethyl-6-nitrospiro[2H-1]benzopyran-2,2'-indolin (SP-MA)	192
8.6.2.	6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2-carboxylat (SP-Nb, 18)	196
8.6.3.	6-(3,3-Dimethylspiro[indolin-2,3'-naphtho[2,1-b][1,4]oxazin]-1-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat	201
8.7.	Synthese der Polymere	212
8.7.1.	DMAA-Copolymer	212
8.7.2.	Spiropyran- & Spirooxazinhomopolymere in Lösung, als Nebenprodukt der SI-ROMP von SP-Nb (18) und SPO-Nb (21) an mesoporösen Allylsilicafilmen	214
8.7.3.	Spiropyran- (PSP-Nb) und Spirooxazinhaltige (PSPO-Nb) mesoporöse Allylsilicafilme	217
9.....	Literaturverzeichnis	218
10. ...	Anhang	226
10.1.	Symbol- & Zeichenverzeichnis	226
10.2.	Abkürzungsverzeichnis	227
10.3.	Abbildungsverzeichnis	230
10.4.	Tabellenverzeichnis	241
10.5.	Zusätzliche Informationen	243

1. Einführung

Die Schaltung von ionischer Permselectivität in synthetischen Kompositmembranen durch externe bzw. interne Stimuli modulieren zu können, ermöglicht im Idealfall den Möglichkeiten der Transportsteuerung in der Natur näher zu kommen. Dies funktioniert nur unter Zuhilfenahme moderner ‚Werkzeuge‘, die oft nach Vorbildern aus der Natur gefertigt werden. Heute ist es wissenschaftlich möglich auf Mesoskala (2–50 nm) natürliche Silica-basierte Kompositmaterialien, wie beispielsweise Zellhüllen (auf Mikrometerskala) von Kieselalgen, nachzuahmen. Die Zellhüllen (Frusteln) von Kieselalgen (Diatomeen) sind porös und bestehen aus zwei überlappenden Sektionen, die über Silicaquerverbindungen zusammengehalten werden. Somit ist die Kieselalge über die Poren in Kontakt mit ihrer äußeren Umgebung (Abbildung 1). Mesoporöse Materialien, z.B. aus Silica, besitzen besondere Eigenschaften, wie eine große Oberfläche (bis zu $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)^[1], eine geordnete Porosität, vielfältige Funktionalisierungsmöglichkeiten der Porenwände und eröffnen ein weites Feld an hochentwickelten funktionellen Materialien.^[2-6]

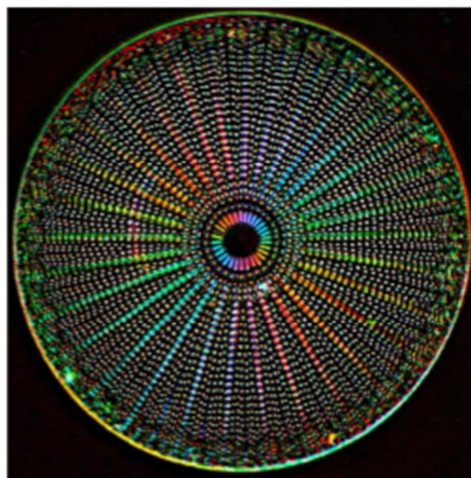


Abbildung 1: Darstellung ($190 \mu\text{m} \cdot 190 \mu\text{m}$) der komplexen Architektur einer Zellhülle (Frustel) einer Kieselalge der Gattung *Arachnoidiscus*.^[7] Das Bildmaterial aus dem Artikel^[7] von Shribak *et al.* wurde mit einer *Creative Commons CC-BY* Lizenz publiziert und bedarf somit keiner Einholung von einer Nachdruckerlaubnis der Nature Publishing Group.

Jedoch ist die Chemie in mesoskaligen Räumen noch nicht vollständig verstanden und die Forschung in mesoskaligen Räumen, um sich die resultierenden Confinement-Effekt mesoskalarer Materialien zu Nutze zu machen und zu verstehen, steht noch relativ am Anfang. Unter Confinement-Effekten in mesoporösen Systemen versteht man die

Beeinflussung der Eigenschaften chemischer Funktionen durch die räumliche Beschränkung in Relation zu sterisch ungehinderten Systemen.^[8] Ein Beispiel ist der pH-Wert.^[9] Mesoskalige chemisch funktionalisierte molekulare Architekturen können nur aufgebaut werden, wenn Struktur, Größe, Form, Orientierung, Textur und Anordnung der mineralischen Bestandteile passgenau kontrolliert werden.

Aus dieser Perspektive kann die Chemie zu Herstellung steuerbarer mesoporöser Polymerhybridmembranen zur Transportkontrolle als biomimetischer Ansatz, um auf vergleichbarem Weg synthetische anorganisch-organische Kompositmaterialien herzustellen betrachtet werden.^[10-13] Die Herstellung anorganisch-organischer mesoporöser Silica-basierter Filme, wie sie im Rahmen dieser Doktorarbeit verwendet wurden, erfolgt mittels Sol-Gel-Chemie und EISA (*evaporation induced self-assembly*)^[14] (Kapitel 1.1.). Das porenbildende Templat wird danach entfernt. Daraufhin findet die Funktionalisierung der Mesoporen mit dem gewünschten Polymer statt. Die Porenzugänglichkeit^[15-16] wurde in der Literatur bereits in polymerfunktionalisierten Mesoporen, unter Einwirkung interner^[17-19] und externer^[20-23] Stimuli untersucht. Über interne chemische Stimuli, wie den *pH*-Wert und die Zugabe von Calciumsalz-Lösung, wurde in Arbeiten unserer Gruppe von Brunsen *et al.*^[19] gezeigt, dass in Poly-2-(methacryloyloxy)ethylphosphat-funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen die ionische Permselectivität über den *pH*-Wert und die Calciumionensalzkonzentration in der Messlösung kontrolliert werden kann. Im Jahr 2006 zeigten Zharov *et al.*^[23] in einem ersten Beispiel spiropyran-funktionalisierter konischer Poren mit einem Porenmündungsradius von 15 nm, dass es möglich ist ionische Permselectivität in diesem Filmtyp durch Licht in gewissen Grenzen zu modulieren. Ferner wurde auch bewiesen, dass neutrale Testmoleküle in ihrem Permselectivitätsverhalten durch die Lichteinstrahlung auf das Material unbeeinflusst bleiben. Dabei sind Spiropyran- oder Spirooxazinhomopolymere und somit höhere Funktionsdichten lichtresponsiver Moleküle in Mesoporen bisher unbekannt, genauso wie zu Beginn dieser Arbeit die graduelle Variation der Polymerladungsdichte und Initiator-dichte in Mesoporen. Das ist aber interessant, weil es die gezielte Modulation der ionischen Porenzugänglichkeit in mesoporösen Silicafilmen erlauben würde. Besonders interessant ist hierbei der Aspekt, wie sich das Confinement in Mesoporen auf die ionische Permselectivität auswirken kann, wenn diese mit Polymer funktionalisiert werden.

1.1. Mesoporöses Silica als Matrix für oberflächengebundene Polymere

Für viele Anwendung hochentwickelter funktioneller poröser Materialien ist das Zusammenspiel der Struktur und der Funktionen essentiell. So ist es heute möglich geworden, funktionalisiertes mesoporöse Silica als Trägermaterial für photokatalytische Systeme^[24], Sensoren^[25], Flüssigchromatographie^[26], Drug Delivery Systeme^[4], low- k Materialien^[27] und Materialien niedriger Brechungsindizes^[28-29] oder als Protonenaustauschermembranen für Brennstoffzellen^[30] zu verwenden.

In Abbildung 2 ist das Bild eines chemisch funktionalisierten Porennetzwerkes dargestellt. Damit alle Parameter (Porentopologie, Natur der Porenwand, der Grenzschicht und der Porenfüllungsgrad) wie gewünscht eingestellt werden können, müssen die Protokolle zur Filmherstellung und Polymeranbindung genau kontrolliert werden.

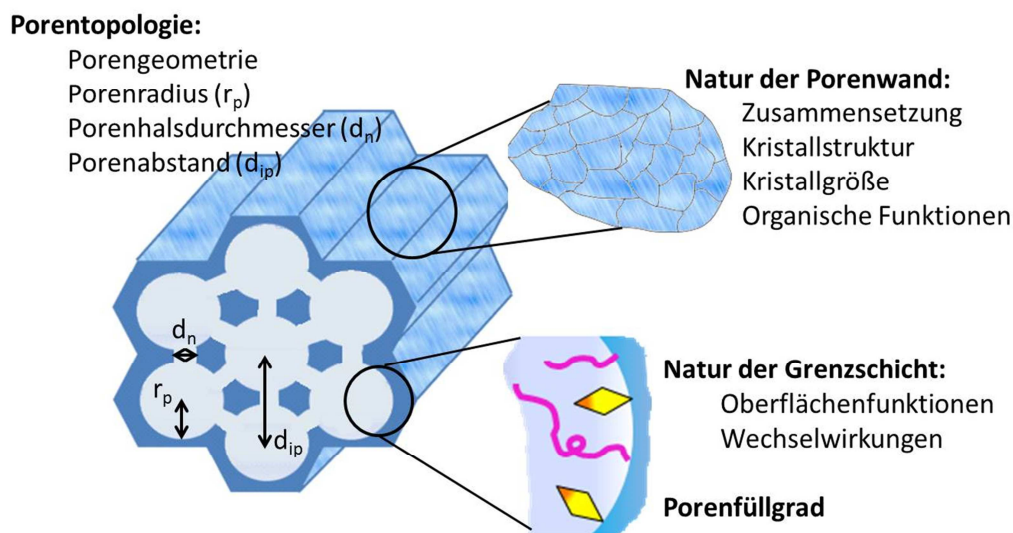


Abbildung 2: Schematische Darstellung mesoporöser Materialien mit in den Mesoporen lokalisierten chemischen Funktionen. Die Abbildung wurde aus einer Veröffentlichung^[2] von Azzaroni *et al.* in abgeänderter Form übernommen. Mit freundlicher Genehmigung der *Royal Society of Chemistry* wurde Schaubild 1 aus G. J. Soler-Illia, O. Azzaroni, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1107–1150 nachgedruckt.

Vorteile sind seine hohe thermische Stabilität (Schmelzpunkt $\sim 1050\text{ °C}$)^[31], seine bereits erwähnte hohe effektiv zugängliche Oberfläche (bis zu $1000\text{ m}^2\text{g}^{-1}$)^[1], seine Eignung als Biomaterial^[4] oder als Low- k -Dielektrikum (k -Wert = 1,73; k -Wert: relative Permittivität)^[27] bzw. niedrigen Brechungsindizes ($n = 1,03$)^[29]. Ein Nachteil des hier verwendeten

mesoporösen Silica ist die relativ geringe chemische Stabilität unter hydrolytischen Bedingungen.^[5]

Einen direkten Weg zur Synthese mesoporöser Silicafilme stellt der EISA-Prozess von Brinker *et al.*^[14] dar. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass sie eine genaue Einstellung der Funktionsdichte mit einer homogenen Verteilung in z-Richtung erlaubt.^[32-33] Darüber hinaus können mit diesem Ansatz sogar mehrere Schichten mesoporösen Silicas übereinander abgeschieden werden.^[34] Dabei kann sich das Verhalten der Filmstapel von den isolierten Schichten aufgrund von Poren-Größen-Effekten, Poren-Struktur-Effekten, der Affinität jeder Schicht zu speziellen Verbindungen und Effekten durch benachbarte Silicaschichten unterscheiden. Es gibt auf dieser Basis von Fuertes *et al.*^[35] konnten in Ihren Arbeiten zum Beispiel zu dem Adsorptionsverhalten von Lösungsmitteln zeigen, welche Schicht in einem Multilayersystem die Adsorptionseigenschaften bestimmt.^[35]

Dabei ist die Kontrolle der Filmbildungsbedingungen, wie Luftfeuchtigkeit,^[36] Lösungsmittel,^[37] thermische Weiterverarbeitung,^[2] Precursor-Verhältnis,^[38] pH-Wert,^[39] Templattyp,^[17] Substrattyp,^[40] Hydrophobizität der Precursorfunktionen^[38] und die Ziehgeschwindigkeit bei der Tauchbeschichtung^[41] entscheidend (Kapitel 4.1.), um maßgeschneiderte mesoporöse Silicafilme zu erhalten. Die mesoporöse Filmbildung wird im Tauchbeschichtungsschritt eingeleitet, während das Lösungsmittel von der Substratoberfläche verdunstet und dabei alle anderen Reaktanten aufkonzentriert werden. Oberhalb der kritischen Mizellenkonzentration ordnen sich die amphiphilen Templatmoleküle zu Mizellen, die mit ihrem hydrophilen Teil in Richtung Silanol-Precursor zeigen. Bei einer weiteren, durch die Lösungsmittelverdunstung herbeigeführten Aufkonzentration der Mizellen kommt es zu einer hexagonalen, kubischen oder lamellaren Anordnung dieser Mizellen, unter Ausbildung der sogenannten Mesophase. In Abbildung 3 a) werden die einzelnen Abschnitte der Selbstanordnung des Templats beschrieben. TEM-Aufnahmen zu daraus resultierenden Filmen, nach Extraktion des Templats, sind in Abbildung 31 gezeigt. Der EISA-Prozess wurde 1999 von Brinker *et al.*^[14] publiziert. Der Mechanismus des EISA-Prozesses wurde von Alfredsson *et al.*^[42] über *in situ* SAXS-Experimente durch Röntgen- und Neutronenbeugung untersucht, wobei Silica-Templat-Aggregate detektiert werden konnten.^[42]

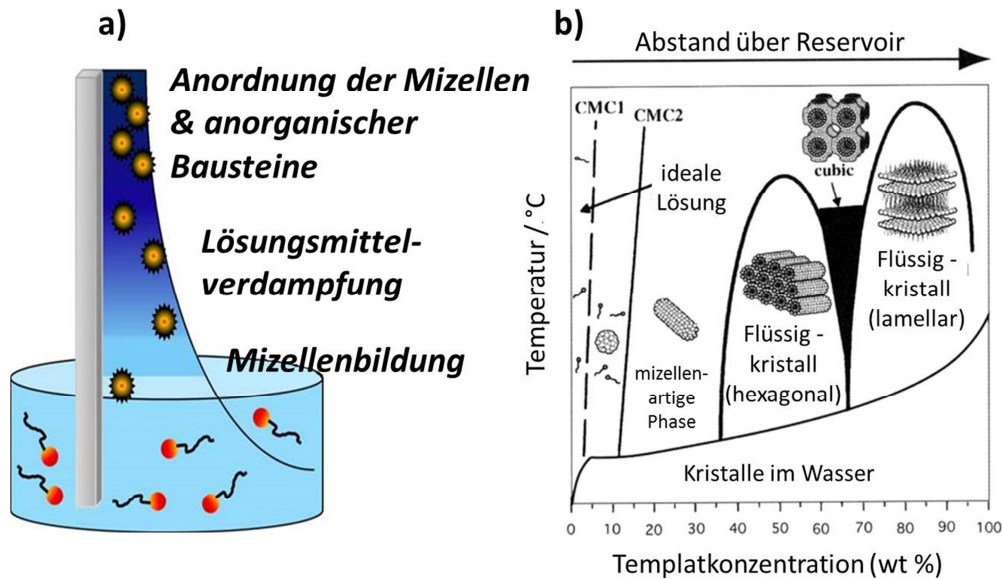


Abbildung 3: Darstellung des a) EISA-Prozesses und b) die Ausbildung der Mesophase nach Brinker *et al* für CTAB, als Templat.^[14] Die Reaktionsgleichungen zur Silicafilmbildung werden in Abbildung 86 gezeigt (Kapitel 8.4.). Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley and Sons Inc. wurde Schaubild 1 aus C. J. Brinker, A. S. Y. Lu, H. Fan, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 579–585 nachgedruckt.

Nach der Tauchbeschichtung und weitestgehenden Verdampfung des Lösungsmittels hat sich nun die zukünftige mesoporöse Struktur der noch nicht vollständig vernetzten anorganischen Bausteine aus vorhydrolysierten Silanen um die Mizellen aufgebaut. Diese wird zur vollständigen Hydrolyse der noch vorhandenen Alkoholatgruppen aus den Precursoreinheiten einem Temperaturprotokoll unterzogen. Nach dieser Wärmebehandlung werden im letzten Herstellungsschritt aus der nun im Idealfall vollständig vernetzten anorganischen Silicamatrix die Templatmoleküle in einer Extraktion in saurem Ethanol aus den Mesoporen entfernt.^[43] Alternativ kann das Templat bei rein anorganischen mesoporösen Silicafilmen auch durch bei hohen Temperaturen calciniert werden und anschließend aus den Mesoporen durch Waschen extrahiert werden.^[44]

Eine der Besonderheiten mesoporöser Silicafilme ist die *pH*-Schaltbarkeit der Porenzugänglichkeit. Dabei kann nach folgender Gleichung (1-1) der Anteil *pH*-geschalteter Funktionen in Mesoporen über deren *pK_s*-Wert berechnet werden:^[9]

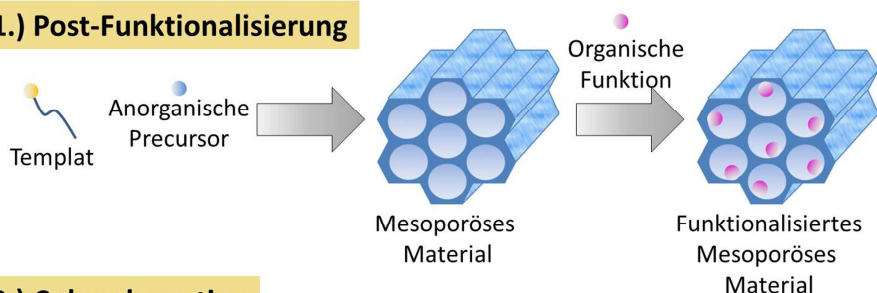
$$f = \frac{1}{1 + 10^{-\log_{10} [H^+]^{pore} - pK_s}} \quad (1-1)$$

$[H^+]^{pore}$: Protonenkonzentration an den *pH*-schaltbaren Funktionen in den Porenwänden.

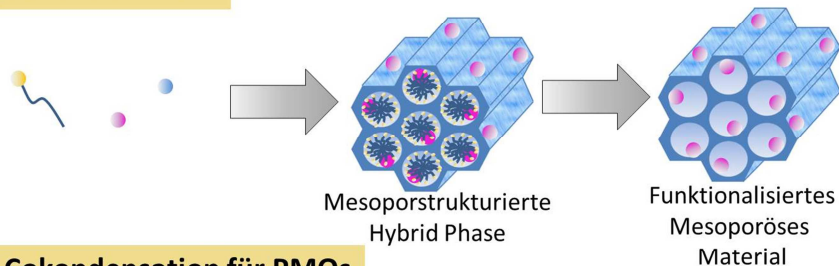
Hervorzuheben ist hier, dass sich die Protonenkonzentration innerhalb von Nanoporen, wegen auftretender räumlicher Beschränkung (Nanoconfinement-Effekte), nicht äquivalent zu der in Lösung verhalten muss.^[9, 45] Von Yameen *et al.*^[46] wurde eine Untersuchung an Polyvinylpyridin (4PVP) funktionalisierten Nanoporen von D~15 nm und Länge ca. 12 μm veröffentlicht, in denen der auftretende pK_s -Wert innerhalb der Poren kleiner zu sein scheint als der in Lösung.^[46] Die Autoren zeigen, dass durch pH -Schaltung Poly(4-vinylpyridin)-Gruppen die Leitfähigkeit, der mit ihnen modifizierten PET-Membran, „ein- und ausgeschaltet“ werden kann. Für solche mit 4-PVP funktionalisierten Ionenkanäle wurde eine ionische Selektivität in der Größenordnung von biologischen System, wie Glycin-selektiven Ionenkanälen, theoretisch vorhergesagt.^[46] Dieses Ergebnis ist nur durch eine hohe Funktionsdichte und die damit verbundene hohe Anzahl an positiven Ladungen in Polyelektrolyt-modifizierten Nanoporen möglich. Dieses Ergebnis, verdeutlicht, welche Relevanz die Kontrolle der Funktionsdichte in mesoporösen Systemen hat. Nur durch die gesteuerte Funktionsdichtevariation effektiver positiver Ladungen in mesoporösen Silicafilmen, die durch den pH -Wert beeinflusst wird, kann eine bestimmte ionische Permselectivität in den Poren erreicht werden.

Um variierende Funktionsdichten zu erzielen, sind drei verschiedenen Strategien bekannt (Abbildung 4): 1) Post-Funktionalisierung 2) Cokondensation (EISA-Prozess) 3) Verwendung von bis- oder polysilylierten Precursoren.^[2] In Cokondensationsansätzen konnten bisher gut kleine hydrophile Moleküle, wie z.B. APTES eingesetzt werden.^[47] Schwieriger gestaltet sich die Einführung hydrophober Precursormoleküle.^[32] Bezogen auf eine graduelle Einstellung der Polymerdichte, wäre die direkte Cocondensation von Polymerisationsinitiatoren besonders interessant, da so eine homogene Verteilung von Initiatoren gesichert werden können sollte.

1.) Post-Funktionalisierung



2.) Cokondensation



3.) Cokondensation für PMOs

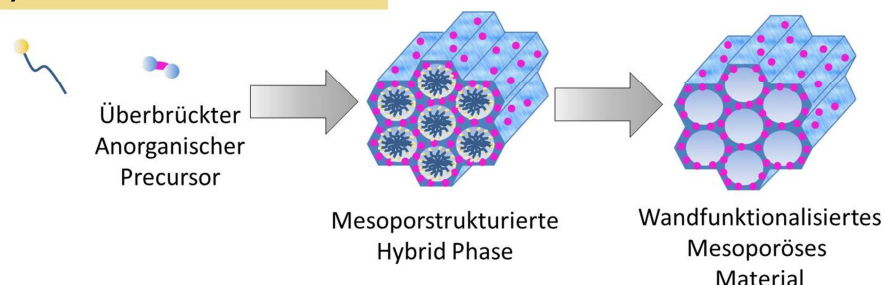


Abbildung 4: Funktionalisierung über drei literaturbekannte Funktionalisierungswege für mesoporöse Materialien.

Abbildung wurde in Anlehnung an eine von Soler-Illia *et al.*^[2] erstellt. Mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry wurde Schaubild 3 aus G. J. Soler-Illia, O. Azzaroni, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1107–1150 nachgedruckt.

Sobald Polymerisationsinitiatoren durch Anbindung an cocondensierte chemische Funktionen oder durch *Postgrafting* angebunden sind, können über verschiedene Polymerisationsmethoden, wovon ATRP die in porösen Materialien die bisher am systematischsten untersuchte ist (zum Beispiel SI-ATRP^[48]), die gewünschten Polymere in das Mesoporennetzwerk eingebracht werden. Das beschriebene und im Rahmen dieser Arbeit verwendete *grafting from* ist von der Aufpfropfung vorsynthetisierter Polymere (*grafting to*) zu unterscheiden. Aufpfropfungen an planaren Oberflächen^[49] führen im Gegensatz zu *grafting from*-Ansätzen an planaren Oberflächen zu niedrigeren Funktionsdichten, da die Polymerketten mit zunehmender Reaktionszeit gegen einen zunehmenden Konzentrationsgradienten diffundieren müssen. In der Konsequenz bedeutet das für planare Oberflächen, dass *grafting from*-Ansätze zu einer höheren Funktionsdichte führen, da die Monomerdiffusion zum reaktiven Kettenende nicht signifikant durch die wachsende Kette

behindert wird.^[50] In den letzten Jahren war SI-ATRP die am weitesten verbreitete kontrollierte Polymerisationsmethode, um Polymere an mesoporösen Materialien zu bilden.^[48] In Experimenten von Kruk und Matyjaszewski *et al.*^[51] konnte ein lineares Wachstum von Polystyrolschichten auf Siliziumoberflächen mit der Reaktionszeit beobachtet werden. Für SI-ATRP an mesoporösem Silica erfolgten die ersten systematischen Arbeiten von Kruk *et al.*^[48] Diese haben gezeigt, dass mit der Polymerisationszeit und dem Deaktivatorverhältnis das Polymerwachstum kontrolliert werden konnte. Allerdings haben Kruk und Matyjaszewski *et al.* die Kontrollierbarkeit einer ATRP in Porengrößen (< 10 nm), wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, nicht untersucht. Neben ATRP wurde auch RAFT als kontrollierte Polymerisationsmethode angewendet, um möglichst geringe Polydispersitäten zu erhalten.^[52] Oberflächeninitiierte RAFT-Polymerisationen von MMA wurden von Bauman und Brittain mithilfe von Azo-Initiatoren an Silicaoberflächen durchgeführt und nach 48 h Schichtdicken von 28 nm erhalten.^[52] Nach diesen Experimenten ist eine geringe Menge ungebundenen Initiators in Lösung für ein Kettenwachstum notwendig.^[52] Jedoch führt dies auch zur Polymeren in Lösung, die später extrahiert werden müssen. Neuere Monte-Carlo-Computersimulationen von Genzer *et al.*^[53-55] haben Zweifel aufkommen lassen, dass oberflächeninitiierte kontrollierte radikalische Polymerisationen (ATRP, RAFT) aufgrund von Confinement-Effekten der wachsenden Ketten an planaren Oberflächen zu monodispersen Polymeren führen. Als dritte Möglichkeit der radikalischen Polymerisation bleibt die SI-FRP eine einfache Alternative, zur Kontrolle der Polymerisation in porösen Systemen.^[56] Ein Beispiel dafür ist die in dieser Arbeit angestrebte Polymervariation des permanent positiv geladenen Polyelektrolyten PMETAC (Poly[2-(methacryloyloxy)ethyl]-trimethylammoniumchlorid]). In einem ersten Vergleich einer thermischen- und lichtinduzierten radikalischen Polymerisation konnte eine solche Variation der Polymermenge in Arbeiten unserer Gruppe gezeigt werden.^[57] In der Literatur wurden ausser in diesem Beispiel bisher nur gleichmäßig funktionalisierte Filme studiert.^[2, 58] Eine Variation der Polymermenge und damit im Fall von Polyelektrolyten der Ladungsdichte, auf Basis einer einstellbaren Initiator- und somit Polymermenge über die Kettendichte, ist bisher nicht systematisch untersucht worden und ist ein Ziel dieser Arbeit. Die Limitierungen dabei sind, dass für mesoporöse Silicafilme, eine Einbringung hydrophober Ankergruppen in mesoporöse Silicafilme über einen Co-condensationsprozess nur bis zu einer gewissen Grenze möglich ist.^[32] Ab dieser Grenze kann, wie auch in dieser Arbeit für mesoporöse BPSi-Filme beobachtet wurde, das hergestellte System Porosität einbüßen oder sogar keine verbundenen Poren mehr besitzen (siehe 25 mol% BPSi-Filme) (Kapitel 4.2.).

Eine vierte interessante Polymerisationsmethode ist die oberflächeninitiierte Ringöffnungsmetathesepolymerisation (SI-ROMP), worin Whitesides *et al.*^[59-60] und Kim *et al.*^[59-60] Pionierarbeit geleistet haben. Sie haben einen an Siliciumwafern hydrosyliertem 5-(Bicycloheptenyl)trichlorosilan immobilisierten Grubbs-Katalysator benutzt, um Norbornen-basierte Monomere oberflächeninitiiert zu polymerisieren. Die Monomere können mit dieser Technik schnell aber kontrolliert in 30 min zu Polymerbürsten von 100 nm wachsen.^[59-60] Zu ROMP in Mesoporen sind bisher noch nicht viele Literaturbeispiele bekannt.^[61] Einen *grafting-to*-Ansatz in mesoporösem Silica verfolgten Eder *et al.*^[61] 2001, wobei über Alkinmetathese mit einem Schrock-Initiator 2-[3-(Ethinyl)phenyl]ethenyl]-1',2,2',3,3',3,3',5-octamethylferrocen polymerisierten und die lebende Spezies des Homopolymers an die Norbornen-funktionalisierte Oberfläche mittels Ringöffnungsmetathese angebunden wurde. Ein wesentlicher Unterschied zur SI-ROMP in der vorliegenden Arbeit war, dass hier keine Allylankerfunktionen, sondern Norbornenankerfunktionen in den Mesoporen eingeführt wurden und mit einem anderen Katalysatorsystem (2-[3-(Ethinyl)phenyl]ethenyl]-1',2,2',3,3',3,3',5-octamethylferrocen), als dem unseren gearbeitet wurde. Ausserdem wurde zunächst lebendes Lösungspolymer erzeugt, welches im Anschluss an die Norbornenankerfunktionen angebunden wurde. Die Polymere waren darüber hinaus nicht photoresponsiv und es wurden über die gewählte Polymerisationsstrategie keine Mesoporeneffekte gezielt untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit sollte die SI-ROMP an mesoporösen Silicafilmen untersucht werden, um für die gewünschte lichtresponsive Membran Homopolymere und damit eine maximal hohe Funktionsdichte lichtresponsiver Einheiten zu erhalten. Ferner sollte die Bildung von Lösungspolymer möglichst umgangen werden, was mittels SI-ROMP generell möglich ist.

1.2. Steuerung der Porenzugänglichkeit durch Oberflächenfunktionen in Mesoporen und photoresponsive Polymere

Die Natur hat nicht nur Systeme im Repertoire, die eine Permeabilität der Ionen nach ihrer Ladung zulässt. Sie kann sogar elementspezifisch Ionenkanäle für Ionen bestimmter Ladung durchgängig machen und schließen, wie anhand des Kaliumkanals (KcsA) erkennbar.^[62] Arbeiten zu NPC- (*nuclear pore complex*)^[63] haben gezeigt, dass in diesen biologischen Systemen die Porenzugänglichkeit von größeren Molekülen nach Anbindung an ein Rezeptormolekül stattfindet, während die Membran für kleinere Moleküle (<40 kDa) auf direktem Weg durchlässig ist.

Mesoporöse Silicafilme sind als komplexe Strukturen mit einer Periodizität auf Mesoskala, die als Größenordnung von 2–50 nm definiert ist.^[35] Bereits durch die Einstellung einer gewissen Porenform, wie durch konische Poren kann eine Rektifikation des Ionenflusses durch diese erzielt werden.^[15, 58, 64] Wenn man nun in die Porenladung beispielsweise durch einen internen Stimulus, wie den *pH*-Wert, verändert, kann die ionische Permselectivität dadurch zudem schaltbar gemacht werden.^[20] Dies wurde eindrucksvoll in zahlreichen Beispielen zu mesoporösen silica-basierten Polymerhybridmembranen gezeigt, wovon ausgewählte Beispiele im Folgenden beschrieben werden.

In einer vor Kurzem erschienenen Publikation konnte in Arbeiten unserer Gruppe gezeigt werden, dass es möglich ist an mesoporösen Aminosilicafilmen oberflächeninitiiert METAC gezielt zeitabhängig zu polymerisieren, sodass spezielle Porenfüllgrade zwischen 5 und 100 % erreicht wurden. Auf der Basis dieser unterschiedlich dicht funktionalisierten Filme, wurde deren ionische Mesoporenzugänglichkeit in Abhängigkeit vom *pH*-Wert und der Polymermenge untersucht. Dabei wurde eine graduelle Variation der ionischen Permselectivität ausgehend von einer Silanol-regulierten Permselectivität hin zu einem PMETAC-regulierten Permselectivität gezeigt.^[57] Ferner wurde auch von Brunsen *et al.*^[19] sorgfältig eine systematische Untersuchung von *pH*-schaltbarem oberflächengebundenem Poly[2-(methacryloyloxy)ethylphosphat] in mesoporösen Aminosilicafilmen vorgenommen. In dieser Arbeit konnte die ionische Porenzugänglichkeit der Polymerhybridfilme durch die Variation des *pH*-Wertes (*pH* = 4–8) und die Zugabe von Calcium-Ionen reguliert werden, was einem selektiven und elektrostatisch modulierbaren Nanoventil entspricht.^[19] Einen anderen Ansatz haben Calvo *et al.*^[65] verfolgt, indem sie *pH*-schaltbare zwitterionische Polyelektrolyte in mesoporöses Silica eingeführt haben. Dadurch konnten sehr spezielle Porenzugänglichkeitsbedingungen erzeugt werden, die vom Gibbs-Donnan Effekt abweichen.

Die Abweichung kommt durch die Wechselwirkung jedes anionischen bzw. kationischen Testmoleküls mit der bipolaren Oberfläche zustande.^[65]

Neben dem internen Stimulus pH ist es interessant diesen in den Mesoporen mit dem zweiten Stimulus Licht zu kombinieren, was interessante Möglichkeiten zur externen Schaltung der ionischen Permeabilität bietet. Licht stellt einen vorteilhaften Stimulus dar, da er zum einen auf der Erde allgegenwärtig ist, zum anderen Abfallprodukte erzeugt und darüber hinaus eine sehr hohe Orts- und Zeitauflösung bietet, was sehr gute Voraussetzungen für eine Fernsteuerung makroskopischer Eigenschaften sind. Licht ist der Stimulus, der mit unserer Sonne als Energiequelle, in der Nanotechnologie von morgen langfristig genutzt werden könnte, ohne ressourcenbedingten Bereitstellungsengpässen Gefahr laufen zu müssen.^[66] Um lichtresponsive Ionenkanäle herstellen zu können ist die Auswahl der passenden chemischen Funktion wichtig. In Abbildung 5 sind photochrome Verbindungen dargestellt, die sich für die Funktionalisierung von porösen Systemen eignen bzw. bereits dafür eingesetzt wurden, wie an den eingefügten Referenzen zu erkennen ist. In Abbildung 5 werden das Spiropyran (SP), Spirooxazin (SPO), Dithienylethen und Azobenzol in ihren Eigenschaften kurz zusammengefasst.

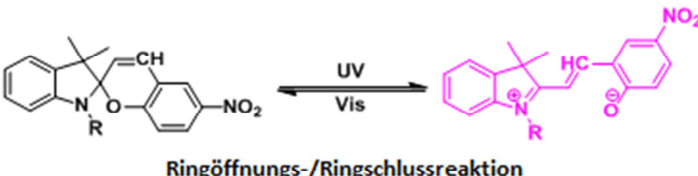
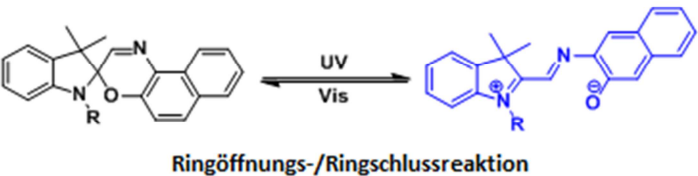
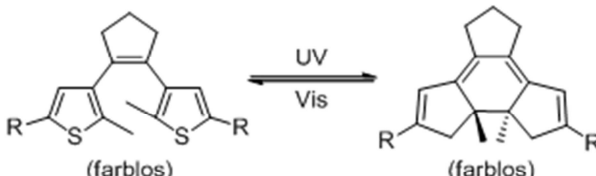
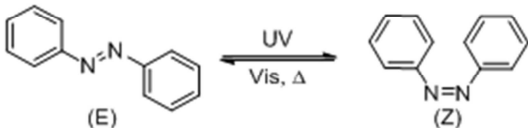
Lichtschaltbare Verbindung	Strukturen geschaltet/ungeschaltet	Dipol-momente / D	Kurzbeschreibung
Spiropyran (SP)	 <p>Ringöffnungs-/Ringschlussreaktion</p>	$SP \approx 6,4 \text{ D} /$ $MC \approx 14,2 \text{ D}^{[74]}$	<ul style="list-style-type: none"> Große lichtinduzierte Änderung des Dipolmoments \Rightarrow geeignet für Lichtschaltung der Oberflächenenergie^[66] Spiroform ist hydrophober als Merocyaninform^[75]
Spirooxazin (SPO)	 <p>Ringöffnungs-/Ringschlussreaktion</p>	$SPO = 0,83 \text{ D} /$ $MC = 3,67 \text{ D} - 4,88 \text{ D}^{[67]}$	<ul style="list-style-type: none"> Schnellere Schaltkinetik als SP^[73] Schaltgeschwindigkeitsbedingtes niedrigeres Photobleaching als SP bezogen auf Anzahl der Schaltzyklen^[72] synthetisch schwieriger zugänglich als SP^[72] Spiroform ist hydrophober als Merocyaninform^[72]
Dithienylethen	 <p>(farblos) (farblos)</p> <p>Ringöffnungs-/Ringschlussreaktion</p>	-	<ul style="list-style-type: none"> kleine geometrische aber große elektronische Veränderung bei Schaltung \Rightarrow geeignet um photokontrollierte Energietransfers oder elektronische Kopplungen zu erhalten^[66] Beide Schaltzustände sind thermisch stabil und besitzen hohe Quantenausbeuten^[66] hohe Photostabilität, schnelle Reaktionszeit^[66]
Azobenzol	 <p>(E) (Z)</p> <p>Isomerisierung</p>	$(E) = 0 \text{ D} /$ $(Z) = 3 \text{ D}^{[68]}$	<ul style="list-style-type: none"> Z-Isomer thermisch instabil^[66] E-Isomer hydrophober als Z-Isomer^[66] Überlegene photochrome Derivate, um geometrische Veränderungen in einem System zu erhalten^[76]

Abbildung 5: Vergleich der photochromen Systeme Spiropyran (SP), Spirooxazin (SPO), Dithienylethen und Azobenzol. Zusammengefasst aus^[66-76].

Dabei sind Azobenzole durch ihre E/Z-Isomerisierungsreaktion gut für die Induzierung von geometrischen Veränderungen chemischer Matrices geeignet. Dies wurde von Liang *et al.*^[76] an Azobenzol-modifizierte DNA-Stränge zu lichtresponsiven molekularen Pinzetten gezeigt, die eine photoinduzierte Hybridisierung zeigten.^[76] Dieses Konzept Azobenzol-modifizierter DNA-Duplexe machten sich Yuan *et al.*^[77] als Baustein in mesoporösem Silica für ein neuartiges Drug Release System zunutze. Sie erreichten damit eine lichtaktivierte Freisetzung von Doxorubizin aus den Mesoporen.^[77] Das 1,2-Dithienylethen geht keine große photoinduzierte strukturelle, sondern eine signifikante elektronische Veränderung ein. Durch UV-Belichtung lassen sich nach intramolekularer Ringschlussreaktion die HOMO-LUMO-Energieunterschiede verschieben, wodurch sich das Absorptions-, Emissions- und Redoxverhalten schalten lässt. Nach Ringschluss besitzt das Molekül ein niedrigeres Oxidationspotential als vor dem Ringschluss. Dadurch verschieben sich die HOMO-Energien um ca. 0,6 eV und gleichzeitig wird HOMO-LUMO-Lücke verkleinert. Deshalb eignet sich dieses System besonders gut, um lichtkontrollierte Energietransfers oder elektronische Kopplungen mit den damit verknüpften Materialien zu erhalten. Ein schönes Beispiel dafür ist von Meerholz *et al.*^[69] die Herstellung von photoprogrammierbaren 1,2-dithienylperfluorocyclopenten-haltigen OLEDs.^[69] Dazu wurde zwischen die OLED-Schichten eine Dithienylethenschicht als photochrome Elektronenlochinduzierungsschicht eingeführt. Dadurch konnten Ein-/Ausschaltverhältnisse von 10^3 erreicht werden, was vergleichbar mit heutigen optischen Speichermedien ist.

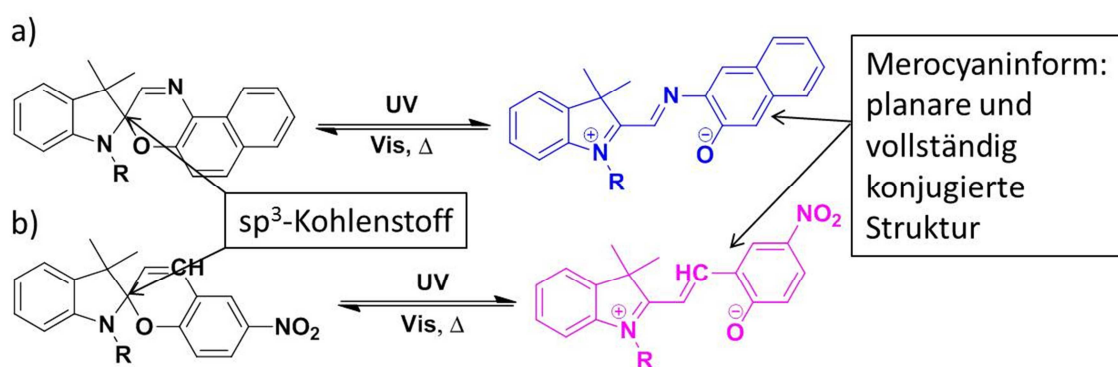


Abbildung 6: Schematische Darstellung der photochromen Schaltung von a) Spirooxazin- und b) Spiropyranverbindungen in die korrespondierende Merocyaninform. Eine detailliertere Darstellung findet man in Abbildung 17.

Spiropyran- und für Spirooxazinfunktionen als molekulare Schalter in mesoporösen Silicafilmen zur Kontrolle der ionischen Permselektivität sind besonders interessant, da sie

unter UV-Schaltung in eine Merocyaninform (TTC-Isomer dominiert, siehe Abbildung 17) in einer 6π -Ringöffnungsreaktion übergehen können.^[78-79] Dieser Vorgang ist auch in Abbildung 6 dargestellt.

Beide Spezies (Spiroform und Merocyaninform) haben unterschiedliche Dipolmomente, jedoch weist das Spiropyran unter Belichtung eine stärkere Änderung von $\mu = 6,4$ D (Spiroform) auf $\mu = 14,3$ D (Merocyaninform)^[70], verglichen mit dem Spirooxazin (Spiroform: $\mu = 0,83$ D, Merocyaninform: $\mu = 3,67\text{--}4,88$ D)^[67], auf. Dadurch kann das Spiropyran, lichtkontrolliert Oberflächenenspannung schalten (Abbildung 5). Sie wird durch Energie pro Fläche mit der Einheit mJm^{-2} ausgedrückt.^[80] Der Vorteil gegenüber thermisch- als auch *pH*-schaltbaren Membranen, ist hierbei, dass man durch den externen Stimulus Licht den Ausschnitt der Membran, in dem die Porenzugänglichkeit geschaltet werden soll, wie ein Ventil genau auswählen kann.^[81-82] Ferner können thermisch schaltbare Funktionen, wie PNIPAAm oft nur Konformationen schalten,^[83] aber keine Ladung, wie es durch die Photosäuren 6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (SP-Nb) und 6-(3,3-Dimethylspiro[indolin-2,3'-naphtho[2,1-b][1,4]oxazin]-1-yl)hexylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (SPO-Nb) machbar wird. In Arbeiten an quervernetzten Poly(NIPAAm-SP)-Hydrogelen, die als Mikroventile fungieren, wurde von Sumaru *et al.*^[81-82] demonstriert, wie Spiropyranfunktionen eine orts aufgelöste Schaltung der Hydrogele umsetzbar machen können.^[81-82]

Unter spiropyranhaltigen Polymeren eignen sich vor allem Systeme mit hoher Funktionsdichte, wie man sie in Spiropyranhomopolymeren in der Literatur kennt.^[84-86] In den meisten Arbeiten zu Spiropyranen und Spirooxazinen liegen die Verbindungen zu niedrigen Anteilen von bis zu 14 mol%^[87] in Copolymeren vor, da diese über eine radikalische Polymerisation erzeugt werden.^[88-89] In Arbeiten von Schenderlein *et al.*^[88] wurden zum Beispiel spiropyranhaltige PDMAA-Netzwerke synthetisiert und auf ihr lichtresponsives Schaltverhalten untersucht. Dabei wurde beobachtet, dass das chemische Gleichgewicht zwischen der Merocyaninform und der Spiroform auch von der Wahl des Lösungsmittels in spiropyranhaltigen PDMAA-Netzwerken abhängt. Ferner wurde beobachtet, dass die lichtinduzierte Schaltung spiropyranhaltiger PDMAA-Netzwerke im gequollenen Zustand schneller abläuft, als im trockenen Zustand. Die lichtresponsive Schaltung folgt auch hier einer Kinetik 1.Ordnung. Ausserdem haben Schenderlein *et al.*^[87] gezeigt, dass die spiropyranhaltigen PDMAA-Netzwerke in der Lage sind zweiwertige Metallionen zu komplexieren. Durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht liessen sich die Metallionen auch wieder aus dem Komplex lösen. Ferner haben Zharov *et al.*^[90] gezeigt, wie mittels molekular

Spiropyran-funktionalisierter Oberflächen an inversen Opalen mit einem Porendurchmesser von 17 nm und damit deutlich größeren Poren, die Porenzugänglichkeit gegenüber positiv geladenen Testmolekülen lichtresponsiv moduliert werden konnte. Die inversen Opale bestanden aus 18 Schichten sphärischer Silicapartikel ($d = 170$ nm), an deren Oberfläche Spiropyranfunktionen angebunden wurden. Jedoch konnte unter UV-Belichtung bei $pH = 6,6$ nur eine schwache Maximalstromänderung in cyclovoltammetrischen Messungen beobachtet werden. Dies liegt gemäss Zharov *et al.*^[90] an einer zu geringen Oberflächenabdeckung mit Spiropyranfunktionen im Experiment. Daraus ergibt sich die spannende Frage nach der Funktionalisierung von Poren mit photoschaltbaren Spiropyran- bzw. Spirooxazinhomopolymeren mittels SI-ROMP, die die Generierung von Homopolymeren und damit theoretisch eine höhere Funktionsdichte und somit eventuell eine verbesserte Photoschaltung von Poreneigenschaften erlauben.

2. Zielsetzung und Strategie

Diese Arbeit wurde in zwei Hauptprojekte untergliedert. Der erste Teil beinhaltet die systematische Untersuchung Poly[2-(methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid-haltiger (PMETAC-haltiger) mesoporöser Silicafilme, deren ionische Permselectivität abhängig von Polymerisationszeit^[57] und Initiatordichte analysiert wurden. Als Polymerisationsmethode wurde hier die SI-FRP, unter Benutzung eines Benzophenoninitiatorsystems, gewählt. Hier soll die Porenzugänglichkeit graduell eingestellt werden. Dazu muss die Polymerdichte eingestellt werden. Um dies zu erreichen werden die Einflüsse von Reaktionszeit und Initiatordichte untersucht. (Kapitel 5). Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit lichtresponsiven mesoporösen Silicafilmen, die über oberflächeninitiierte Ringöffnungsmetathesepolymerisationen mit Spiropyran- oder Spirooxazinhomopolymeren^[75] funktionalisiert werden. Dabei werden die Homopolymere synthetisiert, die mittels UV/Vis- und ¹H-NMR-Spektroskopie bezüglich ihrer Eigenschaften verglichen wurden. Ein Oxazinring-enthaltendes Homopolymer wurde laut aktuellem Kenntnisstand bisher nur von Tomasulo *et al.*^[91] synthetisiert. Dieses Oxazin-Ringsystem ist allerdings nicht direkt mit unserem Spirooxazin-vergleichbar, da deren Ringsystem keine Doppelbindung enthält.^[91] Darüber hinaus kann im Rahmen dieses Projektes erfolgreich ein CO₂-Plasmaprotokoll, zur Zerstörung katalysatoraktiver Ankergruppen an der Filmoberfläche, von Deepu Babu *et al.*^[92] (AG Schneider / TU Darmstadt) auf mesoporöse Filme übertragen. Im folgenden werden die Zielsetzungen zu den hier bearbeiteten Projekten erläutert. Aus diesen Informationen resultiert die jeweils gewählte Herangehensweise.

2.1. Graduelle Kontrolle ionischer Permselectivität in mesoporösen Filmen durch Polymermengenvariation von Poly[2-(methacryloyloxy)ethyl]trimethyl-ammoniumchlorid

Mesoporöse silica-basierte Hybridmaterialien sind hochinteressant als biokompatible Plattform, beispielsweise für hochentwickelte Drug-Delivery Systeme (z.B. als künstlicher Protobiont) von Proteinen, Toxinen, Nucleinsäuren und kleinen Molekülen in der Medizintechnik und Biotechnologie.^[93] Jedoch wird zur modulierten Kontrolle der ionischen Permselectivität die Mesoporenchemie dieser Materialien am häufigsten genutzt, ohne die Reaktivität der Aminogruppen bzw. Initiatorfunktionen in Abhängigkeit ihrer Dichteverteilung aktiv zu steuern. Der Vorteil von *grafting-from*-Verfahren liegt in der potentiellen Steuerbarkeit von Polymerdichte und Kettenlänge durch die Einstellung der

oberflächengebundenen Initiatordichte und dem Polymerisationsparameter der Polymerisationszeit.^[2, 20, 58, 94]

Daher soll in diesem Teilprojekt, eine systematische Untersuchung der Einflüsse der Funktionsdichte von Ankergruppen bzw. Initiatorfunktionen in Mesoporen auf die Polymerdichte und damit auf die Eigenschaften der Porenzugänglichkeit in mesoporösen Silicafilmen erfolgen (Abbildung 7).

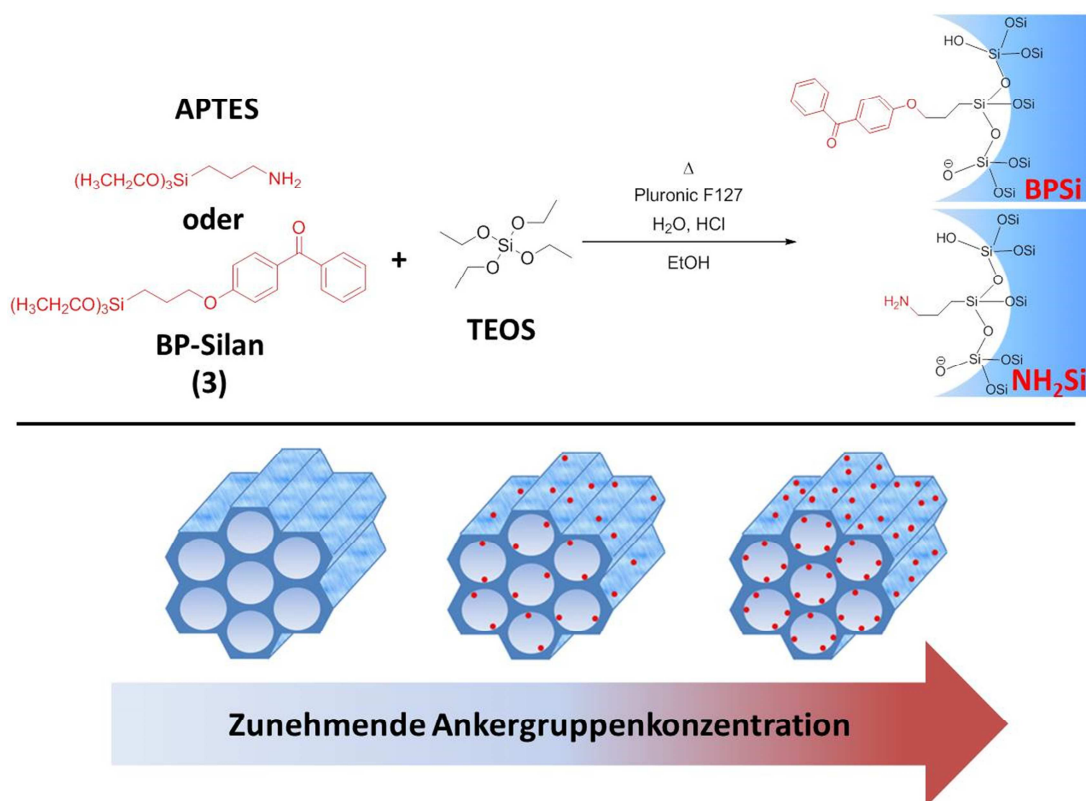


Abbildung 7: Konzept zur Variation der funktionellen Dichteveränderung der Amino- bzw. Benzophenonfunktionen (unten). Dieses Schaubild wurde in Langmuir^[38] publiziert. Copyright ACS.

Dabei sollten Sol-Gel-basierte mesoporöse Silicafilme, nach Ausstattung mit organischen Funktionen über einen Cokondensationsprozess^[14, 95], systematisch untersucht werden. Die Wahl fällt auf mesoporöse NH₂Si- und neuartige BPSi-Filme mit graduell variierten Aminogruppen- bzw. Initiatordichte (Benzophenon (BP)). Ein 20 mol%iges NH₂Si-Silicamembransystem funktionalisiert mit PMETAC ohne gezielte Einstellung der Polymermenge war bis dahin bereits von Calvo *et al.*^[47] beschrieben worden. Einen Überblick über weitere Precursorsysteme, die zur Cokondensation von mesoporösen Silicafilmen mit organischen Funktionen dienen können, bietet ein Artikel von Sanchez *et al.*^[96] Die Polymerisation sollte über eine oberflächeninitiierte freie radikalische Polymerisation mit

Benzophenon^[97] (Photoinitiator Typ II) als Initiatorsystem durchgeführt werden. Zur Variation der Initiatordichte in Mesoporen bei homogener Initiatorverteilung soll zunächst eine Cokondensation des Initiator-Precursors ((3), BP-Silan) in die Silicaporenwände untersuchen werden.

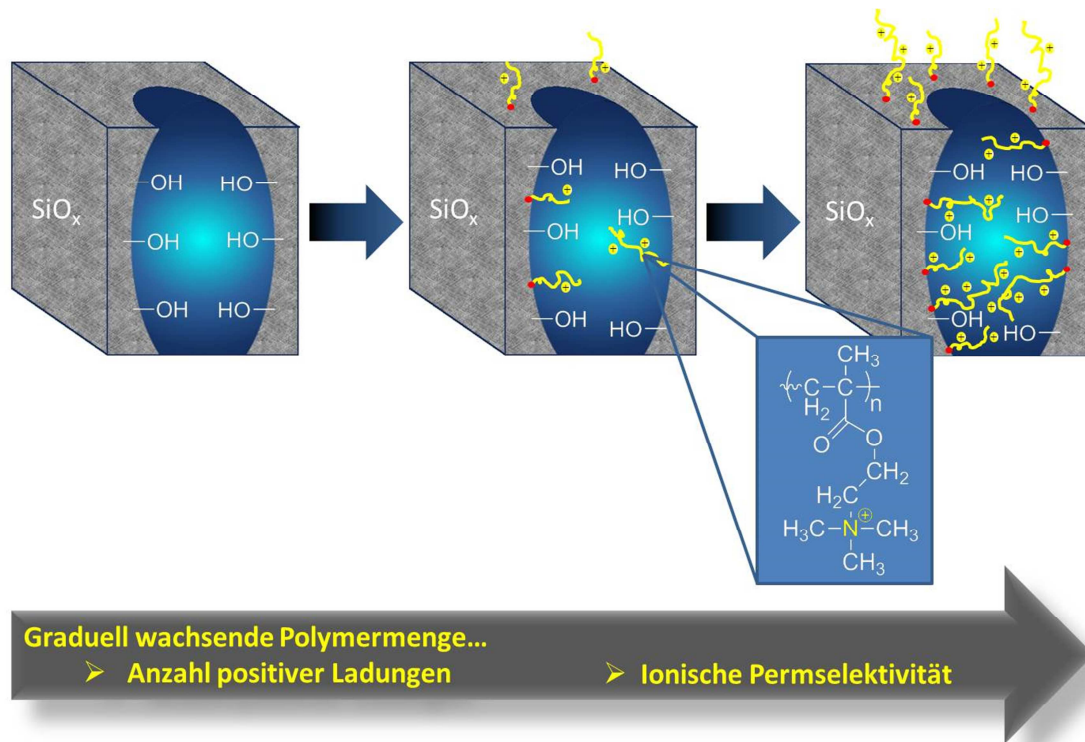


Abbildung 8: Konzept zur Variation der Funktionsdichte von Poly(methacryloxyethyltrimethylammonium)chlorid.

Über die graduell variierte Initiatordichte (Benzophenondichte) in den Mesoporen sollte sich, so die Idee, bei gleicher Polymerisationszeit die Polymermenge graduell einstellen lassen (Abbildung 8). Mit Poly[2-(methacryloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (PMETAC), als starken Polyelektrolyt, soll somit eine abstimmbare Menge positiver Ladungen in den Mesoporen entstehen (Abbildung 8), analog zur Variation der Polymerisationszeit.^[57] Die resultierende Ladungsdichteveriation im Zusammenspiel mit der *pH*-schaltbaren Silicamembran, sollte in ihrer Wirkung auf die ionische Mesoporenzugänglichkeit, für mesoporöse BPSi- und NH_2Si -Filme im Rahmen dieser Arbeit systematisch erforscht werden. Über die funktionelle (IR-Spektroskopie, XPS) und strukturelle (XRR, Ellipsometrie, TEM, AFM) Charakterisierung, als auch Studien zu ionischer Permselectivität über Cyclovoltammetrie (CV), sollten neue Einblicke in Reaktivität, Strukturmodifikationen und Verhalten der Porenzugänglichkeit dieser Materialien ermöglicht werden.

2.2. Synthese mesoporöser lichtresponsiver Silicafilme

Das zweite Ziel dieser Doktorarbeit befasst sich mit der Entwicklung von Syntheseprotokollen für extern lichtresponsive mesoporöse Silicafilme mit dem langfristigen Ziel ionischen Permselectivität extern beeinflussen zu können. Hierzu sollen Spiropyran- bzw. Spirooxazinverbindungen verwendet werden, weil diese in der Verbindungsklasse photochromer Substanzen, die größten Unterschiede in der Schaltgeschwindigkeit elektrischer Dipolmomente aufweisen, wodurch langfristig eine Modulierung der Obergflächenenergie und somit der Porenzugänglichkeit ermöglicht werden soll. Um ausreichend hohe Spiropyran- und Spirooxazinfunktionsdichten zu erzielen, reichen die literaturbekannten^[88] (Kapitel 1) über radikalische Polymerisation herstellbaren statistischen Copolymere nicht aus. Daher sollte eine Strategie zur Mesoporenfunktionalisierung durch korrespondierende Homopolymere entwickelt werden. Hierzu stellt die oberflächeninitiierte Ringöffnungsmetathese-Polymerisation die einzige Möglichkeit dar, wie am Beispiel von Spiropyranlösungspolymeren^[75] gezeigt wurde. Dazu sollte ein noch nicht literaturbekanntes Spirooxazinhomopolymer über eine neue Spirooxazinmonomerverbindung synthetisch erschlossen werden. Für das Spiropyranhomopolymer soll ein literaturbekannter Syntheseweg von Locklin *et al.*^[75] in optimierter Variante angewendet werden. Dabei sollen die lichtresponsiven Funktionen unter Umgebungsbedingungen und in Lösung stabil in den mesoporösen Oberflächen verankert werden. Dazu werden drei verschiedene Ansätze hinsichtlich der stabilen Anbindung von PSP-Nb (**23**) und PSPO-Nb (**24**) an mesoporöse Filme im Rahmen dieser Arbeit getestet (Kapitel 6.3.1.). Um eine Polymerisation der Monomere ausschließlich in den Mesoporen erzielen zu können, sollte ein spezielles Plasmaprotokoll von Babu *et al.*^[92] entwickelt, auf mesoporöse Filme übertragen werden, dass die organischen Ankerfunktionen an der Filmoberfläche zerstört werden.

Die Charakterisierung der Polymere erfolgte in einer Kooperation mit Jonas Kind (AK Thiele / TU Darmstadt) NMR-spektroskopisch (LED-Lichtquellen gekoppelt) und in unserer Gruppe über IR-, Massenspektrometrie und UV/Vis-Spektroskopie. Besonders interessant war hierbei der Vergleich UV/Vis-spektroskopischer Daten der Homopolymere in Lösung mit denen der lichtresponsiven mesoporösen Filme. Zusätzlich sollten dynamische Kontaktwinkelmessungen mit demineralisiertem Wasser, zum Vergleich der hydrophoben Spiro- und weniger hydrophoben Merocyaninformen der Homopolymere an mesoporösem Silica durchgeführt werden.

Letztendlich sollte die Lichtresponsivität der ionischen Permselectivität von spiropyranhaltigen mesoporösen Allylsilicafilme mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht

werden.^[67] In Abbildung 9 werden die Vorhaben zur Charakterisierung der Filme zusammengefasst.

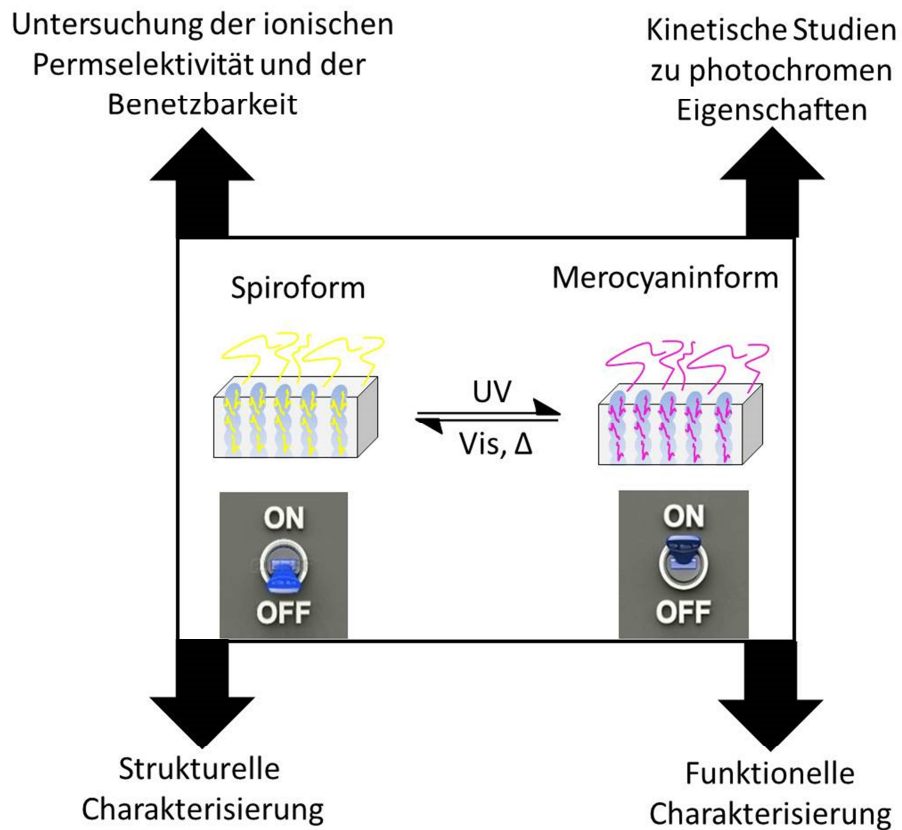


Abbildung 9: Verdeutlichung der Charakterisierungsschritte an lichtresponsiven spiropyran- und spiropirazinomopolymerhaltigen Silicamembranen. Das Schaubild zeigt die Membranen im Gleichgewicht vor UV-Belichtung (off) und nach UV-Belichtung und Verschiebung des Gleichgewichtes zu einem polarerer Zustand (on), bei dem Spiroeinheiten (PSP-Nb oder PSPO-Nb) in die korrespondierenden Merocyanineinheiten übergehen (MC).^[67]

3. Methoden

In diesem Kapitel werden die für diese Dissertation wichtigsten Methoden beschrieben. Im Zuge dessen werden die Chemie des Benzophenons, die Ringöffnungsmetathese-Polymerisation und die für diese Arbeit bedeutensten analytischen Messverfahren näher erläutert.

3.1. Photochemische Reaktionen von Benzophenon

Benzophenon ist vor allem als Vernetzer zur Bildung von Hydrogelen aus den Arbeiten von Prucker *et al.*^[98] bekannt. Dabei handelte es sich um die klassische gleichzeitige Vernetzung und Anbindung von Polymernetzwerken an planaren Oberflächen. In dieser Arbeit werden oberflächengebundene Benzophenoneinheiten als Photoinitiator Typ II für die oberflächeninitiierte freie radikalische Polymerisationen an mesoporösen BPSi- und NH₂Si-Filmen in Anwesenheit von [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (METAC) eingesetzt. In Abbildung 10 ist die radikalische Photopolymerisation in mesoporösen BPSi-Filmen von METAC dargestellt. Hier ist zu sehen, wie das Benzophenonsilan chemisch durch Co-condensation in die Mesoporenwand integriert ist.

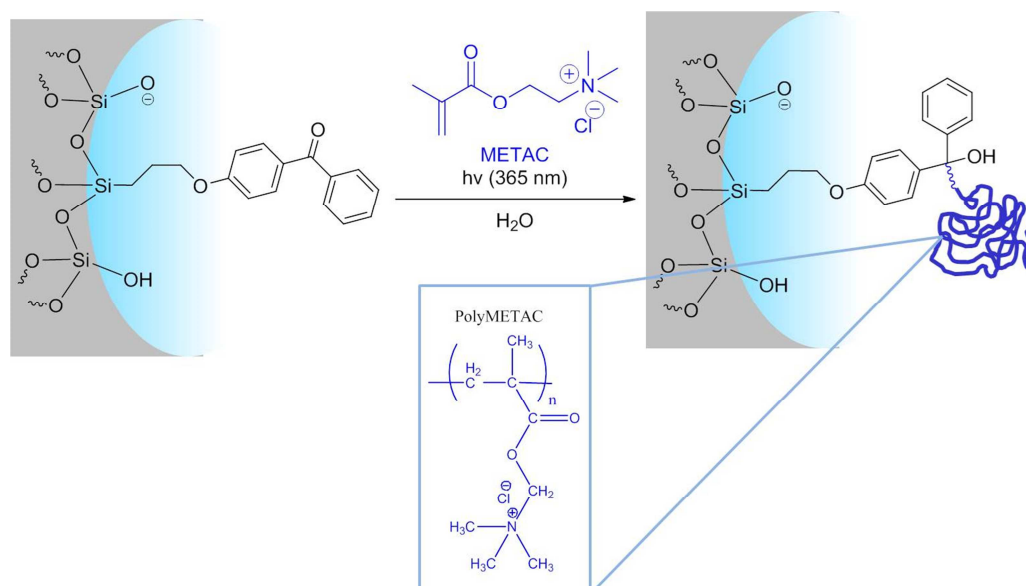


Abbildung 10: Photochemische oberflächen-initiierte radikalischen Polymerisation von METAC an Benzophenon-funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen (BPSi-Filme).

Dem Mechanismus der Aktivierung liegen Reaktionspfade über den Singulett- und den Triplettzustand des Moleküls zugrunde (Abbildung 11).^[99]

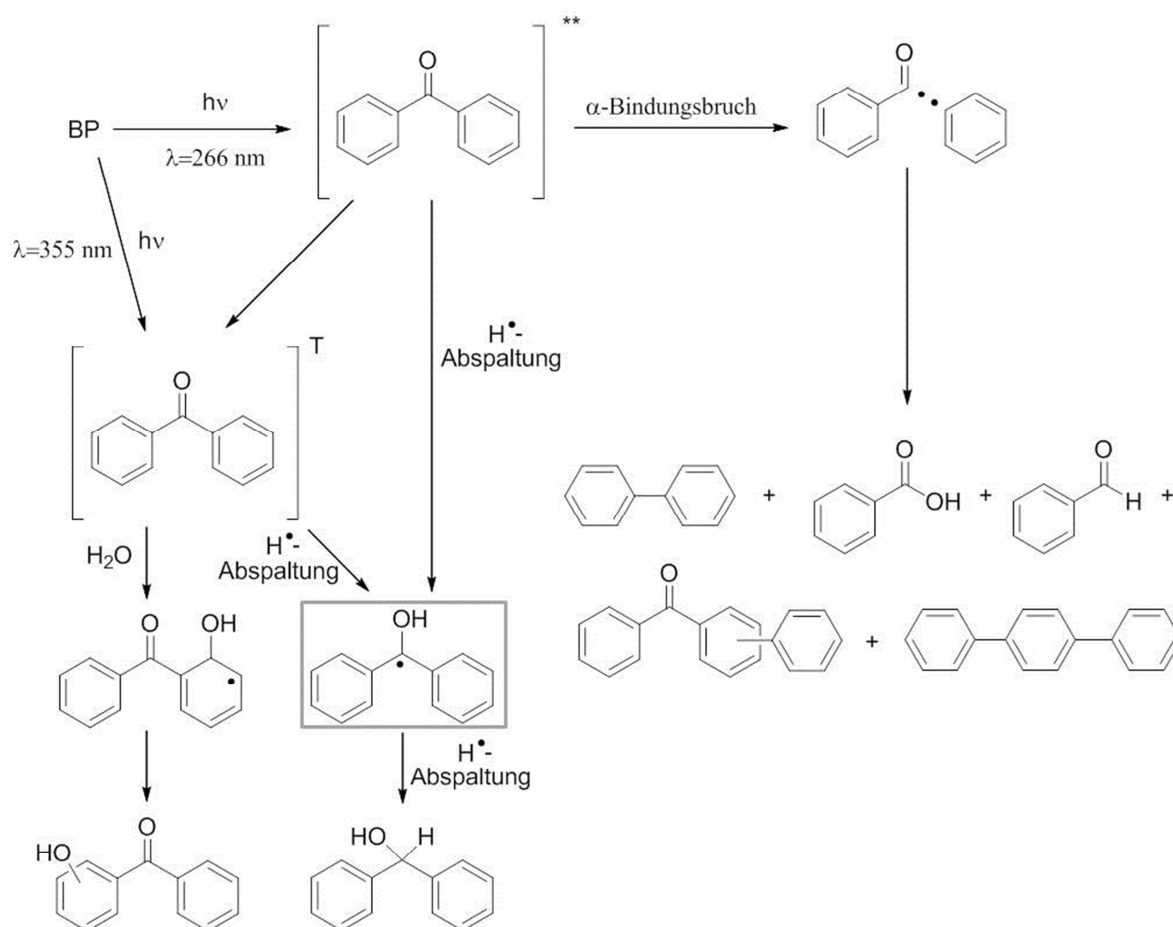


Abbildung 11: Reaktionsmechanismen der Photolyse bzw. UV-Aktivierung von Benzophenon in mesoporösem Silica.^[99] Mit freundlicher Genehmigung der *Royal Society of Chemistry* wurde Schaubild 5 aus L. F. V. Ferreira, I. F. Machado, J. P. Silva, T. J. F. Branco, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2006**, 5, 665–673 nachgedruckt.

Mittels UV-Aktivierung durchläuft das Benzophenon mehrere Zustände, angefangen mit dem BP-Singulett-Zustand (S, Klammer markiert mit ** in Abbildung 11), nachdem es aus dem Grundzustand mit $\lambda = 266$ nm angeregt wurde (460 kJ/mol) oder auf direktem Weg in den Triplett-Zustand (T) nach Anregung mit $\lambda = 355$ nm. Über die Anregung des Moleküls mit der kürzeren Wellenlänge von 266 nm kann es zu einem α -Bindungsbruch kommen, wodurch Benzaldehyd, Biphenyl- und Phenylbenzophenonisomere über ein Benzoyl- und ein Phenylradikal entstehen können.^[97] Über den Triplettzustand nach Anregung mit $\lambda = 355$ nm kommt es zu einer Wasserstoffabspaltung, die zu Benzhydrol über ein Ketylradikal führt. Des Weiteren kann sich in einer Photohydrolysereaktion aus dem Triplett-Benzophenon Hydroxybenzophenon bilden, da alle Polymerisationen in Wasser unter Stickstoffatmosphäre

durchgeführt werden.^[97] In Wasser kann für Benzophenon die höchste Photoinitiationseffizienz beobachtet werden, da die Anregung von Benzophenon in Lösungsmitteln mit zunehmender Polarität einfacher abläuft.^[100]

Aufgrund der reduzierenden Natur der Silicasubstrate wird für Benzophenon der Reaktionspfad über die α -H-Abspaltung favorisiert, was vorteilhaft für die oberflächeninitiierte freie Radikalik ist.^[99] In Arbeiten von Rånby *et al.*^[97] wurde in Erfahrung gebracht, dass oberflächeninitiierte freie radikalische Polymerisationen (mit Benzophenongruppen) mit aktivierten organischen Gruppen am Substrat über einen H-Transfer ablaufen. Hierbei bilden sich Substratradikale, die an Monomereinheiten unter Bildung von oberflächengebundenen Polymernetzwerken anknüpfen können. Diese Polymerisationen verlaufen auf Substraten in wenigen Minuten und ergeben sehr dünne Polymerschichten von < 10 nm, was in der Größenordnung der Abmessungen der in dieser Arbeit vorliegenden Mesoporen liegt.^[97]

In Abbildung 12 ist der Kettenstart und der Kettenwachstumsschritt der freien radikalischen Polymerisation mit Benzophenon an einem geeigneten Monomer schematisch dargestellt. Hier ist ersichtlich, dass Benzophenon nach Relaxierung aus dem Singulettzustand in den langlebigeren Triplettzustand ($\sim 100 \mu\text{s}$)^[101] vom benachbarten polymeren Substrat eine Wasserstoffabspaltung bewirken kann, die unter Zugabe von Monomer an dieser Substratstelle zu einem Polymerwachstum führt.

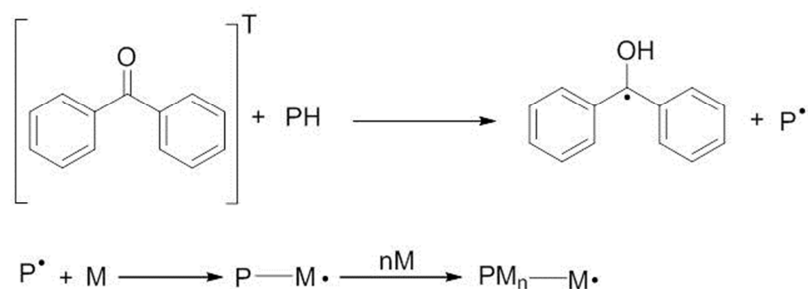


Abbildung 12: Benzophenon initiiertes Polymerkettenwachstum.^[102] Mit freundlicher Genehmigung der *Royal Society of Chemistry* wurde Schaubild 2 aus K. Allmér, A. Hult, B. Rånby, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1988**, 26, 2099–2111 nachgedruckt.

Wenn nun die Benzophenonfunktion, die in diesem Vorgang auch zum Ketylradikal reagiert, am Substrat angebunden ist, können Polymerketten von dort ausgehend wachsen. Das Ketylradikal wird, wie bereits erwähnt in dieser Reaktion zur Benzhydrolfunktion.

3.2. Ringöffnungsmetathese-Polymerisation

Die Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP), eine Olefin-Metathese-Polymerisation, ist eine typische Kettenwachstumspolymerisation und wurde erstmals von Truett *et al.* und Mitarbeitern von DuPont und Natta 1960 beschrieben.^[103-104] Die ROMP ist als lebende Polymerisation durchführbar, was zu einer engen Molekulargewichtsverteilung führt. Ferner kann mittels ROMP eine exzellente Kontrolle der Endgruppenfunktionen und den Einbau eines riesigen Spektrums gewünschter funktioneller Gruppen in die Polymerkette und bestehende Netzwerke erreicht werden.^[105] Systematisch untersucht wurden Olefinmetathese-Reaktionen von Chauvin *et al.*^[106], Schrock *et al.*^[107-108] und Grubbs *et al.*^[109] Die verschiedenen Olefin-Metathese-Varianten zählen in der modernen Chemie zu den am häufigsten eingesetzten Transformationen, unter anderem wegen des steigenden industriellen Bedarfs an Ethen und Propen als Grundchemikalien in der heutigen Zeit.^[110]

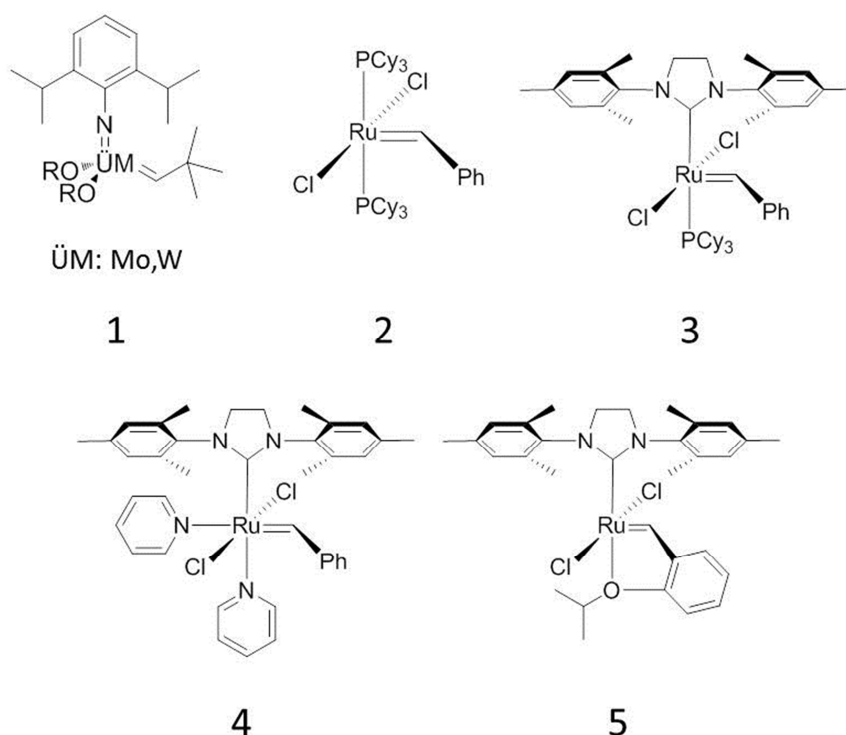


Abbildung 13: Beispiele für Katalysatoren, die in Ringöffnungsmetathese-Polymerisation^[104, 111-113] Verwendung finden (Schrock & Grubbs Generation 1 bis 3).

In jüngster Zeit sind sogar übergangsmetallfreie Ringöffnungsmetathese-Polymerisationen durch die Oxidation von organischen Initiator-molekülen durchgeführt worden.^[105]

Die prominentesten vier sowie die von uns verwendeten Rutheniumkatalysatoren sind in Abbildung 13 dargestellt. Schrock-Katalysatoren sind sehr aktive Metathese-Katalysatoren mit einer hohen Toleranz gegenüber einer Vielzahl von funktionellen Gruppen. Dabei handelt es sich um Lewis-Säure-freie, Imido-Alkoxy-basierte Molybdän-/Wolframkomplexe, wobei die Mo-Komplexe eine breitere Spanne an chemischen Funktionen tolerieren.^[107-108] Der große Nachteil der Schrock-Katalysatoren gegenüber Grubbs-Katalysatoren ist die Instabilität gegenüber Luftsauerstoff.^[104] Der Vorteil des Grubbs-Hoveyda-Katalysators (Abbildung 13 / 5) ist ihre Luftstabilität, die relativ einfache säulenchromatographische Aufreinigung und die Möglichkeit des Recyclings. Jedoch ist dieser Katalysator im Vergleich zu phosphanhaltigen Katalysatoren (Abbildung 13 / 2, 3) etwas reaktionsträger.^[111] Nur für elektronenarme Olefine wurde hier eine erhöhte Reaktivität beobachtet.^[111] Bei Grubbs-Katalysatoren der zweiten Generation (Abbildung 13 / 3) wurde für beispielsweise *cis*-Oktadien eine höhere Aktivität, als für die Mo-basierten Schrock-Katalysatoren beobachtet.^[104] Um eine schnellere Initiierung der ROMP zu erzielen, kann am Rutheniumzentrum der Phosphinligand durch labilere Pyridinliganden ausgetauscht werden.^[112] Diese Katalysatoren zählen zu den Grubbs-Katalysatoren der dritten Generation (Abbildung 13 / 4). Dies führt zu einer schnelleren Initiation relativ zur Kettenwachstumsgeschwindigkeit bei der ROMP, was für die lebenden ROMP von Bedeutung ist.^[112]

Versuche zur oberflächeninitiierten ROMP wurden 1999 von Weck *et al.* und Jeon *et al.* publiziert.^[60, 114] Ein weiteres Beispiel ist von Eder *et al.*^[61] die Synthese von Poly(ferrocenium)-basierten Silicasubstraten mit einem Schrock-Katalysator über einen *grafting-to*-Ansatz. Darüber hinaus gibt es auch von Balcar *et al.*^[115] systematische Untersuchungen zu *grafting-from*-Ansätzen. Hier wurde unter Verwendung eines Grubbs-Hoveyda-Typ-Katalysators in der ROMP von Cyclookten in mesoporösem Silica beobachtet, dass ein steigender Porenradius sich in mesoporösen Silicamaterialien positiv auf die Katalysatoraktivität auswirkt. Generell wird hier gesagt, dass die Katalysatoraktivität in mesoporösem Silica höher ist, als auf konventionellem Silica. In den hier durchgeführten Versuchen wurde für den ersten oberflächeninitiierten ROMP-Ansatz in mesoporösem Silica (*grafting-from*) ein Katalysator von Dr. Jetmire Mersini (AK Plenio / TU Darmstadt) verwendet, der mit einem Silananker funktionalisiert war. Die Idee dieses Katalysatorsystems ist, dass dieses unter Kondensation mit der Mesoporenwand einen kovalent angebundenen Anker darstellt, von wo aus das Polymerkettenwachstum stattfindet (Kapitel 6.3.1.).^[116] Da dieses Katalysatorsystem sich für die Funktionalisierung in unserem Fall als ungeeignet erwies (Kapitel 6.3) , wurde auf einen schnell initiiierenden *N*-Grubbs-Hoveyda-Typ-Katalysator^[113] von Dr. Roman Savka (AK Plenio / TU Darmstadt) zurückgegriffen (Abbildung 14). Der

verwendete Katalysator von Dr. R. Savka (AG Plenio / TU Darmstadt) ist neben seiner schnellen Aktivierungsgeschwindigkeit auch für hohe Umsatzraten der Lösungspolymere für Ringschlussmetathese-Polymerisationen (RCMP) bekannt.^[113] Da in Metathesereaktionen mit dem Austausch eines endständigen Olefins (RCMP) durch ein überbrücktes Norbornen-Derivat, nicht mehr die Entstehung von freiem Ethen, sondern die Auflösung der Ringspannung die Triebkraft ist, kann mit diesem *N*-Grubbs-Hoveyda-Typ-Katalysator (Abbildung 14) eine Ringöffnungsmethatase ablaufen. Daher war es möglich die Spiropyran- und Spirooxazinnorbornenderivate (Abbildung 70) durch SI-ROMP zu polymerisieren (Kapitel 6.3).

Dazu wurde dieser analog der Literatur von Samanta *et al.*^[84] zunächst an Allylfunktionen in mesoporösem Silica aktiviert und danach zur Polymerisation von SP-Nb (**18**) und SPO-Nb (**21**) die verdünnte Monomerlösung darauf gegeben. Ein Schema der Reaktionsführung ist in Abbildung 14 dargestellt.

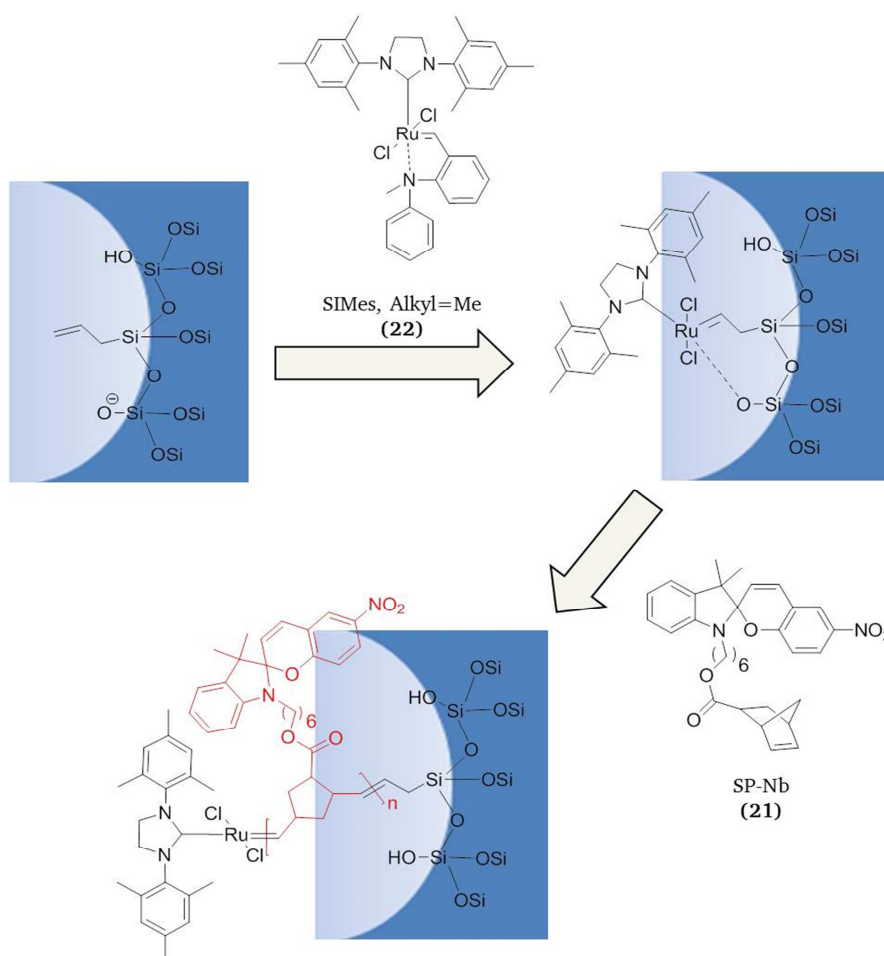


Abbildung 14: Schema der in dieser Arbeit durchgeführten oberflächen-initiierten ROMP (SI-ROMP) von SP-Nb mithilfe des *N*-Grubbs-Hoveyda-Typ-Katalysators^[113] von Dr. Roman Savka (AG Plenio / TU Darmstadt).

Im Folgenden wird die SI-ROMP (oberflächeninitiierte Ringöffnungsmetathese-Polymerisation) kurz mechanistisch beschrieben. Der sogenannte Chauvin-Mechanismus der ROMP ist in Abbildung 15 gezeigt. Die Initiierung bildet ein Koordinationsschritt des Übergangsmetall-Alkyliden-Komplexes zum zyklischen Olefin, gefolgt von einer [2+2]-Cycloaddition, wobei ein neues Metall-Alkyliden entsteht.

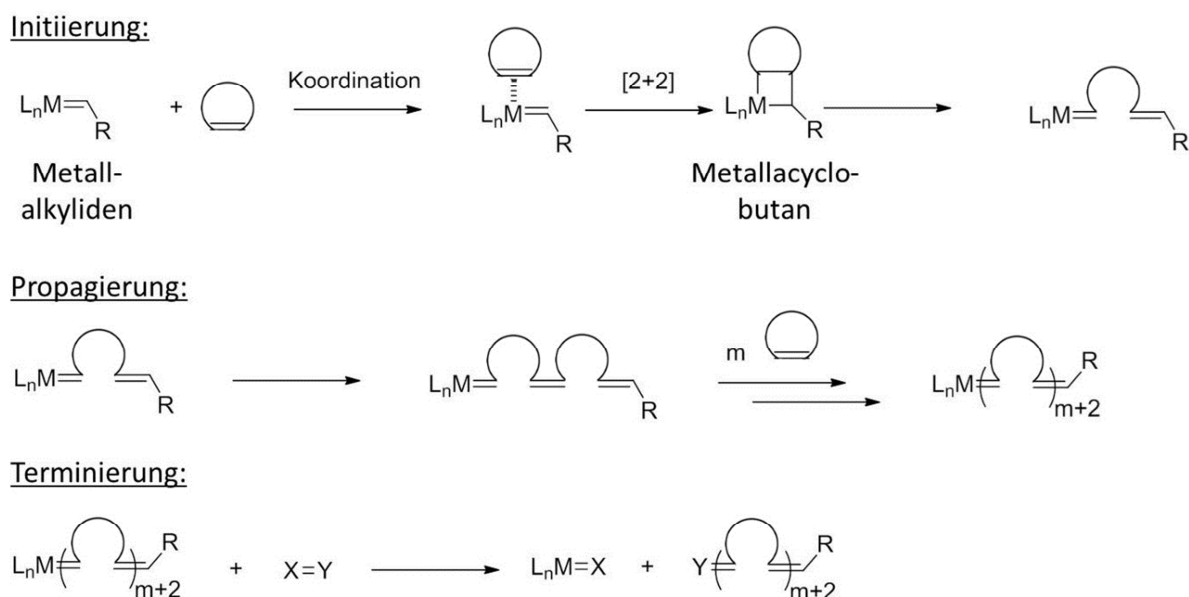


Abbildung 15: Chauvin-Mechanismus der Ringöffnungsmetathese-Polymerisation.

In der [2+2]-Cycloaddition entsteht das erste Kettenglied, woran im Kettenfortpflanzungsabschnitt der ROMP weitere geöffnete Olefin-Monomere anknüpfen. Ob im Kettenwachstumsschritt das Metallalkyliden oder das Metallacyclobutan vorliegt, hängt vom Übergangsmetallzentrum, als auch von der Ligandensphäre ab. Die Reaktionen werden entweder solange durchgeführt bis ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, das Monomer vollständig aufgebraucht wurde oder ein Reagenz zur Beendigung der Polymerisation zugegeben wurde. In letzterem Fall kann das Reagenz das Übergangsmetall-Zentralatom deaktivieren, während eine bekannte Funktion an das Ende des Polymers, anstelle des Metallkomplexes, anbindet.^[106]

Zur Herstellung von spiropyran- oder spirooxazinhaltigen Homopolymeren fiel die Entscheidung auf Norbornenderivate als polymerisierbare Komponente, da diese aufgrund der hohen intramolekularen Ringspannung (Norbornen~79 kJ/mol)^[117] zu einer guten Polymerisierbarkeit mit dem verwendeten Katalysatorsystem^[113] führt. In der Literatur sind auch Systeme bekannt mit niedrigerer Ringspannung, wie beispielsweise COT

(Cyclooctatetraen) oder Cyclohexadien (CHD), allerdings müssten für eine ausreichend gute Polymerisierbarkeit dieser Einheiten eine Gasphasen-ROMP durchgeführt werden, um Kettentransferreaktionen zu unterdrücken.^[118] Für die oberflächeninitiierte ROMP (SI-ROMP) sollte unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet werden, um eine Deaktivierung der aktivierten Katalysatorspezies an den Mesoporenwänden durch Luftsauerstoff zu unterbinden. Zur Beendigung der Polymerisation kann unter Zugabe von Ethylvinylether unter Bildung eines Metathese-inaktiven Fischer-Carben-Komplexes, die Reaktion abgebrochen werden.

3.3. UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen an spiropyran- und spirooxazinhaltigen Verbindungen

Um die Lichtresponsivität spiropyran- und spirooxazinhaltiger mesoporöser Silicafilme und der reinen Homopolymere zu untersuchen, wurde an diesen UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Wie in Abbildung 16 dargestellt muss dabei zum Standardaufbau (Abbildung 16 a)) des verwendeten Cary 60 UV/Vis-Spektrometers (Agilent Technologies) ein Flüssiglichtleiter in die Messkammer vor die Probe eingebaut werden (Abbildung 16 b)), der an eine hochleistungsfähige UV-Lichtquelle (Modell: Superlite 410, LUMATEC GmbH) angeschlossen ist. Dieser Aufbau wurde zuvor von Dr. Helge Schenderlein (Prof. Biesalski, MAP, TU Darmstadt) für die Untersuchung spiropyranhaltiger Copolymere entwickelt.^[87]

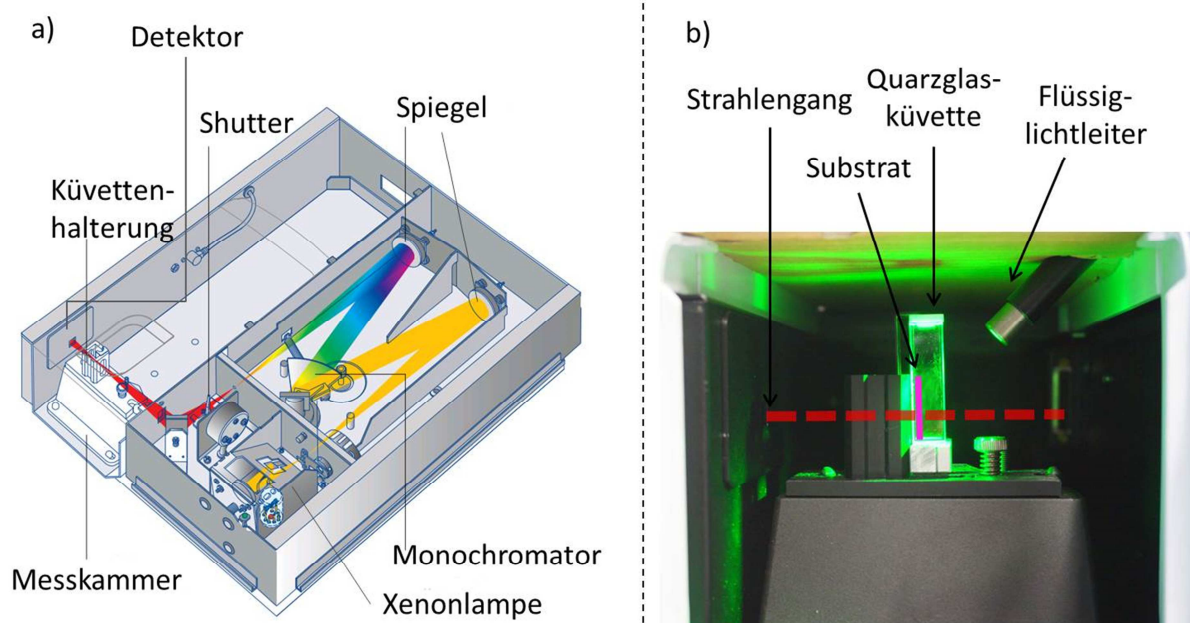


Abbildung 16: Aufbau des Cary 60 UV/Vis-Spektrometers (Agilent)^[119] mit Lichtleiter der LUMATEC-Lampe für kinetische Untersuchungen der Schaltung spiropyran- / spirooxazinhaltiger Filme und Lösungen. Mit freundlicher Genehmigung der Agilent Technologies Deutschland GmbH wurde auf Seite 5 der Broschüre *Efficient. Accurate. Flexible - Agilent Cary 60 UV-Vis Spectrophotometer 2015* (Link: http://www.agilent.com/cs/library/brochures/5990-7789EN_Cary_60_UV-Vis_Brochure.pdf) nachgedruckt.

Über diese Art der UV/Vis-Spektroskopie an lichtresponsiven Materialien in Form von dünnen Filmen, können die zugehörigen Absorptionsspektren und deren zeitabhängige Veränderung untersucht werden. Beispiele für charakteristische Absorptionsspektren der lichtresponsiven Materialien in *N,N*-Dimethylformamid sind in den Kapiteln 6.2.1., 6.2.3 und 6.4 zu finden

(Abbildungen 57, 61 und 76). Generell können mit einem Cary 60 Spektrometer Absorptionsspektren zwischen 200–800 nm aufgenommen werden, wobei die Wellenlängenbereiche schrittweise vom Monochromator, der an eine Xenonlampe gekoppelt ist, im Gerät angefahren werden.

Vereinfacht können für kinetische Untersuchungen spiropyran- bzw. spirooxazinhaltiger Verbindungen näherungsweise folgende lichtinduzierte/*pH*-induzierten Gleichgewichtsreaktionen formuliert werden:

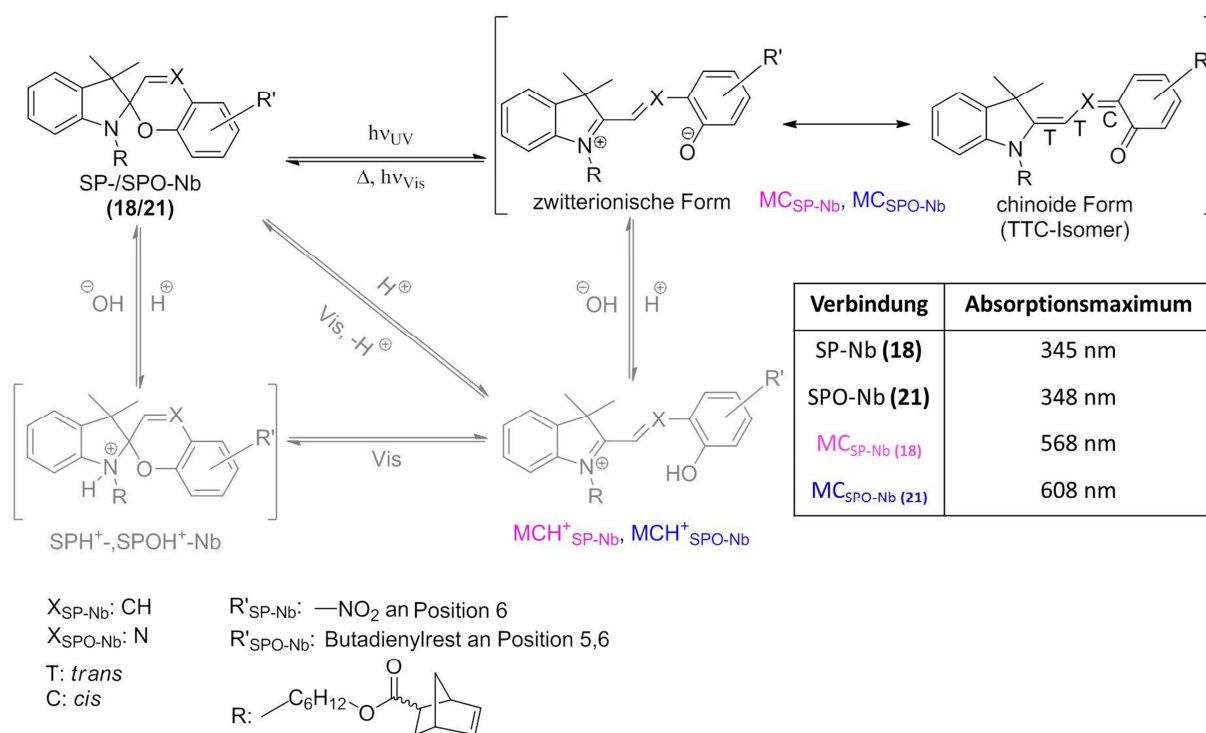


Abbildung 17: Chemische Strukturen und Isomerisierungsreaktionen von Spiropyranen und Spirooxazinen (UV-, thermische und *pH*-Schaltung) unter Angabe der jeweiligen absorbierten Wellenlängen.^[74, 120]

Dabei entspricht MC der violett gefärbten Merocyaninform (TTC-Isomer dominiert)^[79], SP-Nb (**18**) der farblosen Spiroform und MCH^+ der protonierten gelb gefärbten Merocyaninform (Abbildung 17). Von der Spiroform findet durch UV-Belichtung reversibel ein Übergang zur Merocyaninform statt. Die Rückreaktion zur geschlossenen Spiroform kann über thermische Relaxation oder durch Vis-Belichtung erfolgen (Abbildung 17). Im Fall von spiropyranhaltigen Verbindungen ist dieser Übergang langsamer als bei Spirooxazinverbindungen.^[121] Die Schaltung verläuft in beiden Fällen über den Singulett-Zustand der Spiroformen. Lediglich an 6-Nitro-funktionalisierten Spiropyranen kann die Schaltung zu geringen Anteilen ($\sim 10\%$) auch über den Triplett-Zustand verlaufen, wie Sakuragi *et al.*^[122-123] berichteten. Dieselbe

Reihenfolge gilt ebenfalls für die Rückreaktionen beider Moleküle (in Lösung), die einerseits durch Bestrahlung im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums oder thermisch induziert werden können. Der Fall für *pH*-induzierten Schaltung in die protonierte Merocyaninform (MCH^+) wurde für Versuche zu ionischer Porenzugänglichkeit durch PSP-Nb-haltige (**23**) mesoporöse Allylsilicafilme (Kapitel 6.5.) zu Nutzen gemacht und somit nicht detailliert UV/Vis-spektroskopisch charakterisiert.

Für kinetische Untersuchungen wurde die Absorptionsintensität der Merocyaninspezies bei ihrer charakteristischen absorbierten Wellenlänge (Spiropyran: $\lambda = 569 \text{ nm}$, Spirooxazin: $\lambda = 608 \text{ nm}$) verfolgt. Die Absorptionsänderung konnten über ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung beschrieben werden. Der beobachtete absorbierte Wellenlängenbereich der Merocyaninformen hängt von der Polarität des verwendeten Lösungsmittels,^[124] vom *pH*-Wert^[125] und von der Anwesenheit von Salzen in Lösung^[126] ab. Letztere können zu einer Komplexierung der Merocyaninspezies führen, was je nach Gegenion zu charakteristischen Wellenlängenverschiebungen der absorbierenden Spezies führen kann.^[126]

In einer chemischen Gleichgewichtsreaktion, in der sich A in B umwandelt:



und die nach 1. Ordnung abläuft, wird die Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung, der Komponenten A und B über folgenden Ausdrücke:

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_1[\text{A}]^1 \quad (3-2)$$

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_1[\text{B}]^1 \quad (3-3)$$

formuliert. Dabei beschreibt der Exponent der Konzentration die Reaktionsordnung, während die Proportionalitätskonstante k_1 (Einheit: s^{-1}) als Geschwindigkeitskonstante definiert ist. Die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten aus allen kinetischen UV/Vis-Untersuchungen werden jeweils aus den Mittelwerten drei Messungen gebildet. Aus der Reaktionsordnung

lässt sich jedoch nichts über den reellen Verlauf der Reaktion sagen, da schnellere Vorgänge in den hier gezeigten Experimenten nicht aufgelöst werden.

Nach unbestimmter Integration der Gleichung über die Zeit und der Definition der Anfangsbedingungen erhält man das Zeitgesetz für die Reaktionen erster Ordnung:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (3-4)$$

$$[B] = 1 - [B]_0 e^{-k_1 t} \quad (3-5)$$

$[A]_0$ und $[B]_0$ sind hier die eingesetzten Anfangskonzentrationen der Komponenten A und B. In verdünnten Lösungen hängt nach dem Lambert-Beerschen Gesetz die Extinktion E des absorbierten Lichtes nach Durchtritt durch das Medium mit der Konzentration c , der durchstrahlten Schichtdicke l und dem molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ε zusammen.

Das Lambert-Beersche Gesetz:

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (3-6)$$

Hier ist zu beachten, dass sich der Extinktionskoeffizient von der eingestrahnten Wellenlänge abhängt. Die Extinktion ist hier als der dekadische Logarithmus des Verhältnisses der Ausgangsintensität I_0 und der nach Durchtritt durch die Probe verbleibenden (gemessenen) Intensität I definiert. Um den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten abschätzen zu können ist die Aufnahme einer Verdünnungsreihe der zu analysierenden Substanz nötig, vorausgesetzt des absorbierenden Stoffs von keinem anderen Experimentellen Parameter abhängt und sich somit linear mit der Konzentration verhält. Da hier ein Umwandlungsmechanismus betrachtet wird, ist z. B. eine Kombination mit NMR-Spektroskopie nötig. Wenn alle Werte, bis auf ε , bekannt sind, kann die Gleichung nach ε umgestellt werden. Für das Spiropyran in der Merocyaninform müssen beispielsweise die einzelnen Proben verschiedener Konzentration dazu mit identischer UV-Strahlungsflussdichte für dieselbe Zeit belichtet werden. Die Auftragung der resultierenden maximalen Absorptionsintensitäten (A_{Mc}) der Merocyaninform gegen die Konzentration ergibt nach

Lambert-Beer mit folgender Gleichung eine Gerade aus deren Steigung sich der molare Extinktionskoeffizient bestimmen lässt:

$$A_{MC} = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (3-7)$$

Benito-Lopez *et al.*^[127] haben für ein mit Spiropyran funktionalisiertes Norbornenmonomer in Acetonitril einen molaren Extinktionskoeffizienten für die Spiroform von $4.600.000 \pm 1.000 \text{ L/mol m}$ ermittelt, allerdings ohne Berücksichtigung weiterer NMR-Daten. Bei der Bestimmung von Merocyaninanteilen für das jeweilige System rein über UV/Vis-Spektroskopie muss man sehr vorsichtig sein, da die gemessene Bandenintensität nicht mit der Konzentration der Merocyaninform korreliert. Um eine korrekte Berechnung durchzuführen, muss auch der Spiro- bzw. Merocyaninanteil der photochromen Spezies, beispielsweise durch NMR-Spektroskopie, für zu messenden Lösungen bekannt sein. Um exakte Mengenverhältnisse zwischen Merocyanin und Spiroform zu bestimmen, wurden im Rahmen einer Kooperation mit Jonas Kind (AG Thiele, TU Darmstadt) NMR-Experimente durchgeführt (Kapitel 6.2.4.), worüber die molaren Extinktionskoeffizienten zu $MC_{SP-Nb(18)}$ ($\varepsilon_{MCSP} = 2.795.828 \text{ L/mol m}$) und $MC_{SPO-Nb(21)}$ ($\varepsilon_{MCSP} = 180.000 \text{ L/mol m}$) ermittelt wurden.^[72]

Durch Substitution der Konzentration durch die Absorptionsintensität nach Lambert-Beer, bei konstantem ε und konstantem l , können die Geschwindigkeitsgesetze 1. Ordnung umformuliert werden. Aus den Gleichungen (3-4) und (3-5) folgt somit mit Gleichung (3-7):

$$I_A = I_{A_0} e^{-k_1 t} \text{ (Abklingende Intensität } \hat{=} \text{ Vis-Schaltung, thermische Relaxation)} \quad (3-8)$$

$$I_B = 1 - I_{B_0} e^{-k_1 t} \text{ (Zunehmende Intensität } \hat{=} \text{ UV-Schaltung)} \quad (3-9)$$

Da wir uns bei dünnen mesoporösen Filmen im Bereich niedriger Absorptionen bewegen, ist ein Verhalten nach dem Zeitgesetz erster Ordnung zu erwarten. Diese Annahme ist konform mit der von Stitzel *et al.*^[128] für dünne spiropyranhaltige Polymethylmethacrylatfilme. Zudem ist es interessant, dass Li *et al.*^[129] für die Schaltkinetik über UV/Vis-Untersuchungen zu dem Ergebnis gekommen sind, dass die thermische Rückschaltung (k_{therm}) der Merocyaninform in 8-Methoxy-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin] über zwei Reaktionspfade

verläuft, während die Gesamtreaktion einer Kinetik erster Ordnung folgt. Zum einen findet direkt ein Ringschluss statt, wodurch wieder das Spirosystem gebildet wird und zum anderen bildet sich eine Dimere Form aus einer Merocyanin- und einer Spiropyranereinheit. Das verwendeten Moleküle SP-1 und SP-16 von Li *et al.* sollten sich vergleichbar, wie SP-Nb (**18**), hinsichtlich ihrer Ordnung der UV/Vis-Kinetik verhalten.

Zur Auswertung der UV/Vis-Messdaten mithilfe dieser Funktionen (Gleichungen 3-8 und 3.9.) werden die kinetischen Messdaten in Origin gefittet. Dazu musste der Maximalwert der Intensität auf eins normiert werden, damit die Gleichungen (3-8) und (3-9) angewendet werden können. An diese Daten wurde daraufhin eine dieser Funktionen, je nachdem ob ansteigend oder abfallend, mit dem variablen Startwerte und deren Spielraum k (Geschwindigkeitskonstante) angepasst und die Geschwindigkeitskonstante von der Einheit min^{-1} in s^{-1} umgeformt.

In Abbildung 18 wird eine typische kinetische UV/Vis-Multiwellenlängenanalyse eines photochromen Systems gezeigt, das sich reversibel aus einer Komponente A in die Komponente B unter Lichteinstrahlung und thermischen Bedingungen umwandelt.

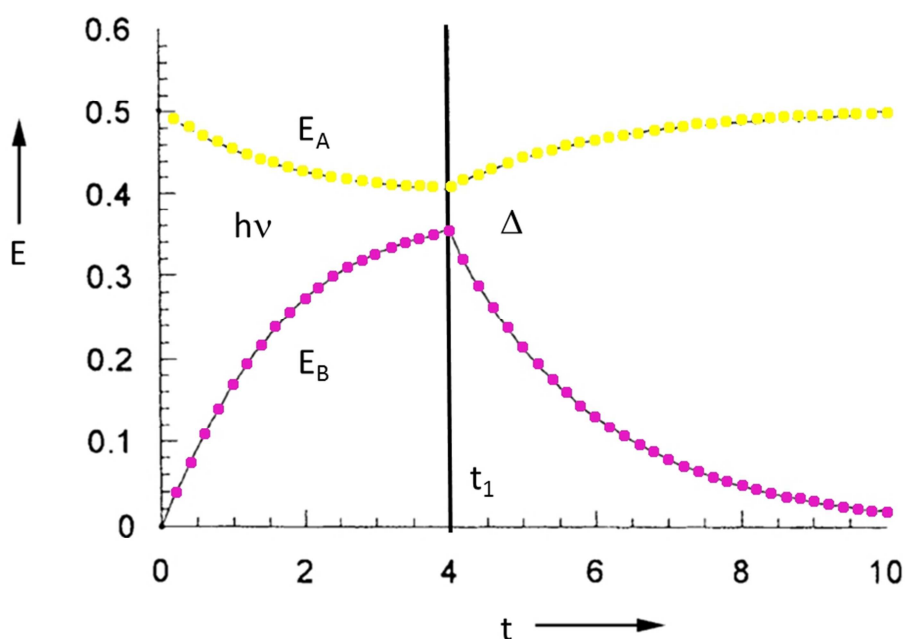


Abbildung 18: Schema des typischen Verlaufs einer chemischen Reaktion nach einer Kinetik erster Ordnung für die reversible Umwandlung eines Spiropyrans (gelb) in seine Merocyaninform (magenta). Die schwarze Linie trennt UV-Belichtung (links) von thermischer Rückschaltung (rechts) (k_{therm}). Die Abbildung wurde aus Quelle^[130] entnommen und inhaltlich angepasst. E_A entspricht der Extinktion Spiroform Spiropyran und E_B entspricht der Extinktion der Merocyaninform. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley & Sons Inc. wurde Schaubild 6 aus H. Dürr, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3404–3418 nachgedruckt.

Bis t_1 wird durch Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge A in B überführt, zu einer exponentiellen Zunahme der korrespondierenden Absorptionsbande von B (magentafarben) und einer exponentiellen Abnahme von A (gelb) führt. Aus dem Teil des Graphen neben t_1 , der thermischen Abklingkurven der Merocyaninform (magentafarben), beschreibt die Rückreaktion. Für beide Prozesse lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion durch nichtlineare Anpassung der Gleichungen (3-8) und (3-9) nach dem Zeitgesetz erster Ordnung bestimmen. Zur einfacheren Ermittlung der k -Werte, können die Funktionen auf den Ursprung verschoben und normiert werden, damit eine Anpassung einfacher wird.

3.4. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM), entwickelt von Binnig *et al.* (1986),^[131] wurde hier als strukturelle Charakterisierungsmethode eingesetzt, um Aussagen über die Oberflächenbeschaffenheit polymerfunktionalisierter mesoporöser Filme zu treffen. Das Ziel der AFM-Messungen war zum einen die Darstellung von Oberflächentopographien und zum anderen die Charakterisierung mittels Kraft-Abstands-Kurven. Oberflächentopographien gewähren den Einblick in Oberflächenrauigkeit und die Materialverteilung verschiedener Komponenten auf einem Kompositmaterial. Mit dem Werkzeug der äußerst vielseitigen Kraft-Abstandskurven können an einzelnen Messpunkten Elastizität, Hamaker Konstante, Adhäsion und Oberflächenladungsdichte untersucht werden.^[132] AFM ist meistens zerstörungsfrei, und es können Proben nanoskalig analysiert werden. Besonders interessant auch für Chemiker ist, dass Proben unter Umgebungsbedingungen, unter Atmosphäre verschiedener Gase, im Vakuum oder in flüssigen Medien gemessen werden können. Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden alle in Kooperation mit Dr. Christian Dietz (AG Stark / TU Darmstadt) durchgeführt.

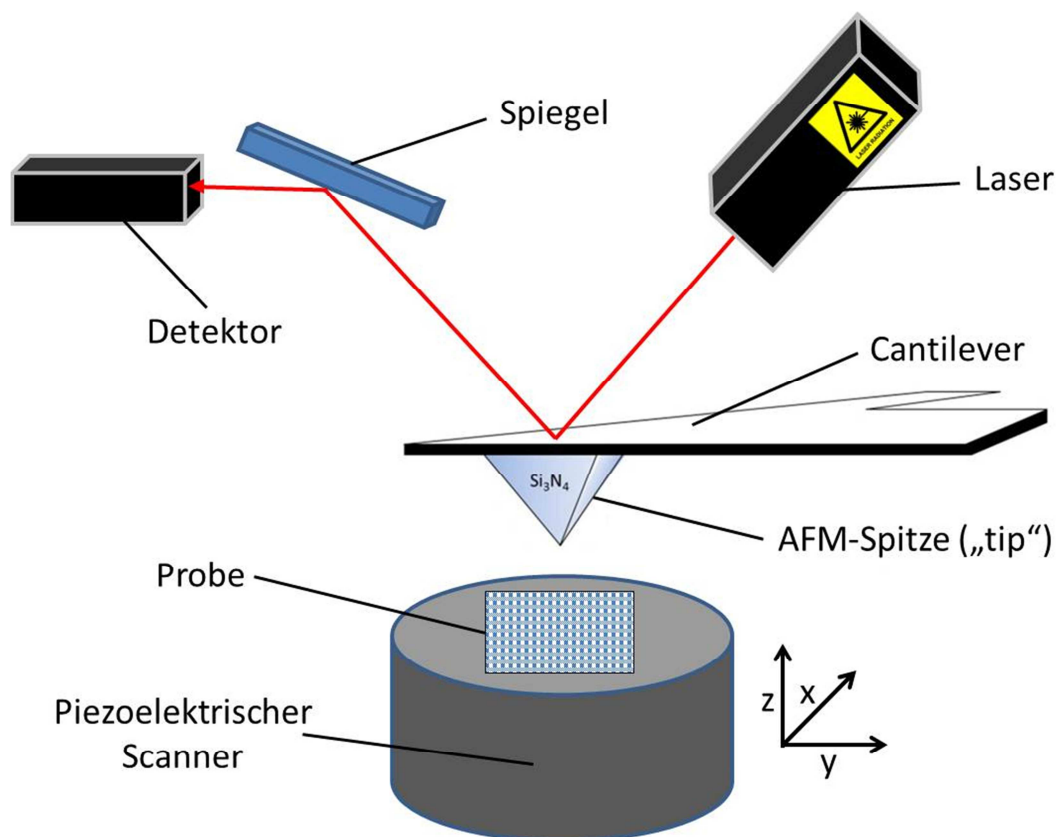


Abbildung 19: Schematischer Aufbau des hier verwendeten Rasterkraftmikroskops. Für Messungen in flüssigen Medien wurde ein spezieller Cantileveraufsatz mit einer flexiblen wasserdichten Kappe verwendet, unter der sich der Cantilever in Flüssigkeit bewegen konnte.

Der typische Aufbau eines Rasterkraftmikroskops ist schematisch in Abbildung 19 dargestellt. Das Herzstück des AFMs ist die Messspitze befestigt am Ende eines Biegebalkens (engl. *Cantilever*) (Spitzenradius: $r_{\text{Tip}} \sim 5\text{--}50\text{ nm}$), die als Sensor für die Kräfte zwischen Spitze und Probenoberfläche dient, als auch der piezoelektrische Scanner, der die Spitze über die Probe in x,y,z-Richtung bewegt. Die Kräfte zwischen AFM-Spitze und Oberfläche während des Rasterns über die Probe werden in der Regel mit einem Laserstrahl über die Verbiegung des Cantilevers hochaufgelöst gemessen, indem dieser von der Cantileverrückseite reflektiert und zu einem positionssensitiven Detektor (PSD) gelenkt und von dort über Computersoftware in die Kraft bzw. entsprechende Auslenkung umgerechnet wird. Durch die Auftragung der Auslenkung des Cantilevers gegen die x,y-Koordinaten auf der Probe, kann die Oberflächentopographie erstellt werden.^[132]

In Kraft-Abstands-Kurven wird die Spitze über einen piezoelektrischen Regelmechanismus mit konstanter Kraft zur Probe hin- und wegbewegt. Um Kraft-Abstands-Kurven in flüssigen Medien zu messen, benötigt man eine Flüssigkeitszelle, die aus einem sphärischen Glashalter und einem O-Ring zur Abdichtung der Zelle besteht.^[133]

Um eine Kraft-Abstands-Kurve zu messen, müssen die Auslenkung des Cantilevers Z_C respektive der Position des Piezos Z_p bekannt sein. Aus der Überführung der Cantileverposition in eine Kraft resultiert die Kraft-Abstands-Kurve plus der errechnete Abstand. Die wirksame Kraft auf die AFM-Spitze ist proportional zur Federkonstante des Cantilevers k_C :

$$F = k_C Z_C \quad (3-10)$$

Zur Ermittlung der Federkonstante (typische Werte: $k_C = 0,01\text{--}40\text{ N/m}$) muss allerdings eine Kalibrierung des Cantilevers vorgenommen werden. Diese kann über mehrere Methoden vorgenommen werden. Die kann entweder über die Cantileverform, die Cleveland Methode, über die Methode des thermischen Rauschens (Hutter & Bechhofer) oder statisch über die Sader-Methode vorgenommen werden.^[134-135] Hier wird lediglich auf die Sader-Methode eingegangen, da nur diese im Rahmen meiner Arbeit verwendet wurde.^[134] Dabei wird die Federkonstante aus der Resonanzfrequenz und eines Qualitätsfaktors des Cantilevers bestimmt. Zusätzlich müssen die Breite w , Länge L des rechteckigen Cantilevers und das Dämpfungsverhalten der ihn umgebenden Flüssigkeit bekannt sein. Das Dämpfungsverhalten des Cantilevers hängt mit der Dichte ρ der Flüssigkeit zusammen.

Für die Federkonstante gilt nach Sader *et al.*^[134]:

$$k_C = 0,1906 \rho w^2 L Q \Gamma_i(Re) (2\pi \nu_0)^2 \quad (3-11)$$

L : Länge des Cantilevers

w : Breite des Cantilevers

ρ : Dichte der Flüssigkeit

k_C : Federkonstante des Cantilevers

Q : Qualitätsfaktor des Cantilevers

ν_0 : Scangeschwindigkeit in z-Richtung

$\Gamma_i(Re)$ entspricht dabei dem Imaginärteil der hydrodynamischen Funktion, die von der Reynoldszahl abhängig ist, wodurch die Viskosität η mit in die Berechnung der Federkonstante k_C einfließt. Für die Reynoldszahl Re gilt:

$$Re = \frac{\rho w^2 2\pi \nu_0}{4\eta} \quad (3-12)$$

Ein Nachteil der Methode ist, dass durch thermisches Rauschen eine Ungenauigkeit von k_C im Bereich von 5–10 % gegeben ist.^[136]

Als Basismaterial wird für die Cantilever normalerweise Silizium oder Siliziumnitrid verwendet. Da für jede Messung ein Cantilever mit passenden Spezifikationen gefunden werden muss, tragen die spezifischen Kenngrößen, wie die Abmessungen (Standardgrößen: $w=20-40 \mu\text{m}$, $L=100 \mu\text{m} - 200 \mu\text{m}$, $t_C=0,5 \mu\text{m} - 1 \mu\text{m}$), Form und die Aufbringung einer Goldschicht zu optimalem sensitiven Verhalten des Bauteils bei. Im ungünstigsten Fall können auch unerwünschte Auslenkungen des Cantilevers in z-Richtung auftreten. Diese Auslenkungen kann durch wärmebedingte oder oberflächenreaktionsbedingte Verformungsprozesse, während der Messung auftreten. Um dieser Verformung entgegenzuwirken wird bei typischen Cantilevern deshalb eine V-Form gewählt.

In Abbildung 20 sind die typischen AFM-Arbeitsbereiche, die bei der Aufnahme einer Kraft-Abstandskurve an einer elastischen Probe auftreten, dargestellt.^[132] Dabei nähert sich der Cantilever in jedem Messzyklus mit einer definierten Kraft der AFM-Spitze an die

Probenoberfläche und entfernt sich danach wieder von ihr. Im Verlauf der Messung kann sich die AFM-Spitze in drei verschiedenen Regimen befinden. Zu Beginn (1) nähert er sich in der Kontaktmode der Oberfläche an, bis der „*Jump-into Contact*“ (2) abläuft, wo ein Übergang in die *Tapping*-Mode stattfindet. In Abschnitt (3) gelangt die AFM-Spitze anschließend in die Kontaktmode, wobei er eine abstoßende Kraft von der Probenoberfläche erfährt. Sobald sich der Cantilever in Abschnitt (4) wieder von der Oberfläche wegbewegt, aber mit der Spitze noch die Oberfläche berührt, wechselt er in die Tapping-Mode (oder Non-Contact Mode), an dessen Ende die Cantilever-Spitze von der Probenoberfläche wegschnellt (5). An letzterer Position findet das sogenannte „*Jump-off-Contact*-Ereignis“ statt. An diesem Punkt lässt sich die Adhäsionskraft zwischen Cantilever-Spitze und Oberfläche direkt ablesen. Ab dem „*Jump-off-Contact*“ befindet sich die Spitze, wieder im kontaktlosen Modus mit der Oberfläche.

Um die elastischen Eigenschaften der Probenoberfläche zu untersuchen, lässt sich mit einem geeigneten Modell aus der Krümmung (F vs. δ) des Graphen zwischen Abschnitt (4) und (5) eine Federkonstante für die Probenoberfläche berechnen (Abbildung 20). Die Elastizität der Probenoberfläche wird durch das Elastizitäts-Modul (E -Modul) beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich das (DMT-) Derjaguin-Müller-Toprov-Modell^[137] zur Bestimmung des E -Moduls eingesetzt, welches zusammen mit dem Hertz-^[138] und dem (JKR-) Johnson-Kendall-Roberts-Modell^[139], die meist verwendeten Modelle zur Beschreibung des Kontakt-Regimes sind. Das Hertz Modell ist von allen drei das Einfachste. Es vernachlässigt die Adhäsion durch die Probe und nimmt an, dass die Wechselwirkungen zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche hauptsächlich elastischer Natur sind. Mit den anderen beiden Modellen lassen sich die Adhäsionsarbeit und der Kontaktradius a als Funktion des reduzierten E -Moduls und das E -Modul abhängig von δ (Eindringtiefe des Cantilevers in die Probenoberfläche) aus dem Kontaktmodus-Bereich berechnen. Das JKR-Modell wird vorzugsweise für Systeme mit großer Cantilever-Spitze und weicher Probenoberfläche und das DMT-Modell für kleine Spitzen und härtere Proben mit kleinerer Adhäsionskraft verwendet. Wenn die Probe sich beim Eindringen der Spitze in die Oberfläche dauerhaft verformt hat, so spricht man von plastischen Eigenschaften.

Meistens haben die Proben gemischte plastisch-elastische Eigenschaften, weshalb es zu einer „loading-unloading“-Hysterese im Kurvenverlauf eines Messzyklus kommt. Im Folgenden werden die plastischen Verformungsprozesse in der Probe vernachlässigt. Diese spielt zur Berechnung des E -Moduls über das DMT-Modell keine Rolle.

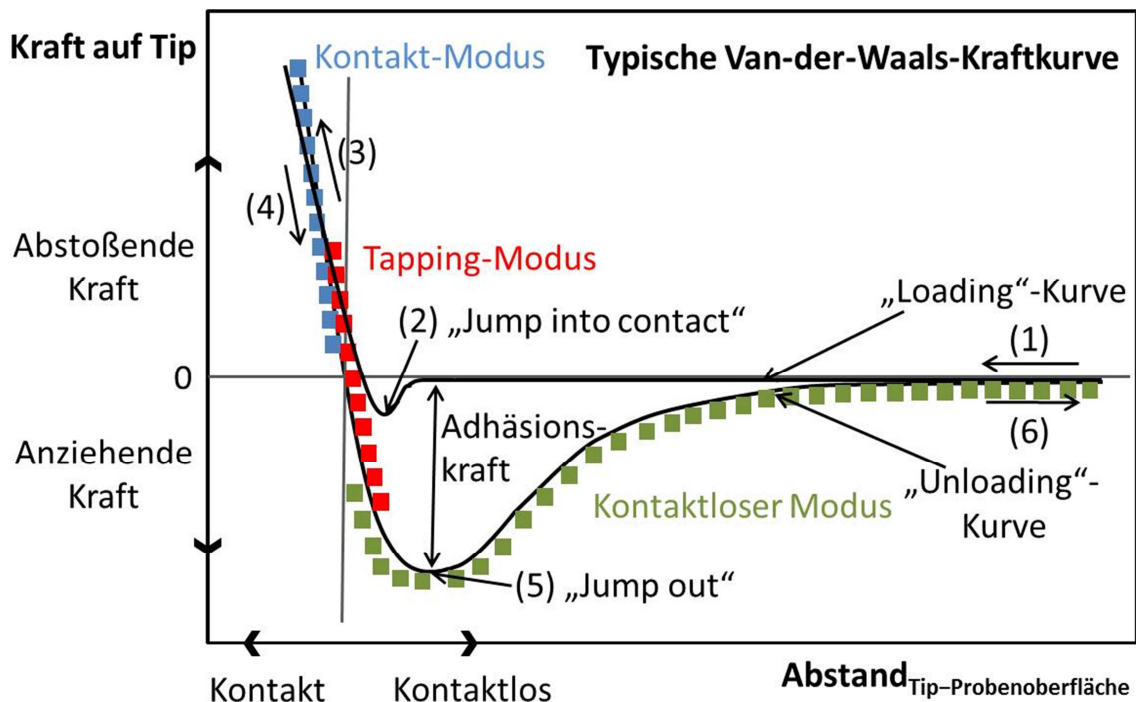


Abbildung 20: Darstellung einer typischen Van-der-Waals-Kraft-Abstandskurve und der Pauli-Repulsion mit ihren Teilbereichen.

Während sich die AFM-Spitze in Kontakt mit der Oberfläche befindet, kann aus den zugehörigen Kurvenabschnitten der „Loading“- und der „Unloading“-Kurve, welche die Verformung der Probe beschreiben, der E -Modul bestimmt werden. Für die elastische Verformung ist es sinnvoll das System *Cantilever+Probe* in seiner Potentialenergie zu betrachten. Hierbei gilt:^[132]

$$U = U_{SC}(D) + U_C(Z_C) + U_s(\delta) = U_{SC}(D) + \frac{1}{2}k_c Z_C^2 + \frac{1}{2}k_s \delta^2 \quad (3-13)$$

U_{SC} : Wechselwirkungspotential zwischen Probenoberfläche und AFM-Spitze

U_C : Potentialdifferenz durch Biegung des Cantilevers

U_s : Elastische Deformationsenergie der Probe

Z_C : Auslenkung der Cantileverspitze

k_s : Steifigkeit der Probe

δ : Eindringtiefe der Spitze des Cantilevers in die Probenoberfläche

Für D (Abstand AFM-Spitze zur Probenoberfläche) gilt im Allgemeinen:

$$D = Z_p + Z_c + \delta \quad (3-14)$$

Z_p : Position der Plattform des piezoelektrischen Scanners in z-Richtung (senkrecht zur Probenoberfläche)

Unter Berücksichtigung, dass im Gleichgewicht, wenn AFM-Spitze und Probe in Kontakt miteinander stehen, $k_s \delta = k_c Z_c$ gilt kann δ ersetzt werden und nach trigonometrischer Umformung folgender Ausdruck formuliert werden:

$$k_c Z_c = -\frac{k_c k_s}{k_c + k_s} Z_p = k_{eff} Z_p \quad (3-15)$$

k_{eff} : effektive Federkonstante

In diesem Ausdruck ist direkt zu erkennen, dass die Steigung der Kraft-Abstands-Kurve von der Steifigkeit der Probe und der Federkonstante des Cantilevers abhängt. Nach dieser Begebenheit ist auch zu erkennen, dass bei $k_c \ll k_s$ damit $k_{eff} \approx k_c$ ist und man dadurch bei zu niedrigem k_c nur die Steifigkeit des Cantilevers vermisst.

Der reduzierte E -Modul E_{tot} hängt mit k_s nach folgender Gleichung zusammen:

$$k_s = \frac{3}{2} a E_{tot} \quad (3-16)$$

k_s : Probenfestigkeit

a : Kontaktradius der AFM-Spitze mit der Probe

wobei für E_{tot} (reduzierter E -Modul) gilt:

$$\frac{1}{E_{tot}} = \frac{3}{4} \left(\frac{1-\nu_S^2}{E_S} + \frac{1-\nu_t^2}{E_{tip}} \right) \quad (3-17)$$

E_S, E_{tip} : E -Module von Probe und AFM-Spitze

ν_S, ν_{tip} : Poisson-Verhältnis von Probe und AFM-Spitze

Die AFM-Spitze weist in einer Vielzahl von AFM-Experimenten eine höhere Steifigkeit auf als die Probe. Somit kann der Deformationsterm der Cantileverspitze in Gleichung (3-17) vernachlässigt werden. Daraus resultiert für die Festigkeit der Probe:

$$k_S = 2a \left(\frac{E_S}{1-\nu_S^2} \right) \quad (3-18)$$

Der Kontaktradius hängt über die jeweilige Adhäsionskraft von der Probe auf die Spitze direkt mit der ausgeübten Kraft von der AFM-Spitze auf die Probe zusammen.

Für die Kraft zwischen Cantileverspitze und Probenoberfläche im Kontaktbereich der Kraft-Abstands-Kurve gilt nach Derjaguin-Müller-Toprov:^[140]

$$F_L(\delta) = \frac{4}{3} E_{tot} \sqrt{R} \delta^{3/2} + F_{adh} \quad (3-19)$$

E_{tot} : reduzierter E -Modul

R : Radius der AFM-Spitze

F_{adh} : Adhäsionskraft der Probenoberfläche

F_L : Wirkende Kraft zwischen Spitze und Oberfläche

Außerdem gilt für die Adhäsionskraft nach dem DMT-Modell:

$$F_{adh} = 4\pi R\gamma \quad (3-20)$$

γ : Oberflächenenergie

Somit gilt für den reduzierten E -Modul (E_{tot}):

$$E_{tot} = \frac{3(F_L - F_{adh})}{4\sqrt{R}\delta^3} \quad (3-21)$$

Um Kapillarkräfte, die von der Luftfeuchtigkeit, bzw. Wasserschichten auf der Probe abhängen zu vermeiden, können die Kraft-Abstandskurven direkt in Lösung (beispielsweise Wasser) bei eingestelltem pH -Wert durchgeführt werden.

Oberflächentopographien mittels AFM werden in der Regel im Tapping-Mode. In diesen können über die Phasenverschiebung zwischen der periodisch schwingenden Anregungskraft des Cantilevers und der resultierenden Schwingung des Cantilevers über der Probenoberfläche neben dem Höhenprofil zusätzliche Aussagen über dissipierte Energie getroffen werden.^[141] Der Tapping-Mode verhindert, dass weiche Proben (Polymere) von der Spitze abgetragen und vor der Spitze verschoben werden. Somit kann eine Verfälschung der Messergebnisse vermieden werden. Die Phasenverschiebung hängt mit dem Schwingungsenergieverlust über die Spitze an der Oberfläche zusammen. Hierbei spielen Viskoelastizität, Reibung und Adhäsion die größte Rolle. Wenn eine Komponente auf der Probe relativ hart ist, so kann diese im Phasenbild einfacher in ihrer Struktur zum Vorschein treten als im Höhenprofil. Hierbei spielen Messparameter, wie die Arbeitsfrequenz (*drive frequency*), Arbeitsamplitude (*drive amplitude*), Dämpfungsverhältnis, Oberflächentopographie und Materialeigenschaften eine Rolle. Die AFM-Topographien können als Schnelltest für die Homogenität, Reinheit und Rauigkeit dienen. Dabei unterscheidet man zwischen dem Höhenprofil und dem Phasenbild. Die Höhenprofile geben Informationen über die Höhenunterschiede auf der Probenoberfläche.^[142] Die geometrischen Abmessungen der AFM-Spitze können dabei zu einer Streckung und Beeinträchtigung der Oberflächendetails führen, was mit kleinerer zu betrachtender Messskala einhergeht. Mit

anderen Worten gesagt, erscheinen erhöhte Oberflächendetails breiter, während Löcher kleiner oder gar nicht abgebildet werden können, wie im Fall von Mesoporen (Kapitel 4.2.).^[143] Wenn die Spitze bei der Aufnahme des Höhenprofils über die Probe bewegt wird, treten parallel Wechselwirkungen mit ihr und der Oberfläche auf, was zu einer Phasenverschiebung ($\Delta\varphi$) der Cantilverschwingung relativ zum frei oszillierenden Cantilever führt. Da die Phasenverschiebung charakteristisch für jedes Probenmaterial ist, kann man daraus über Phasenbilder an Informationen über die physikalisch-chemische Umgebung und Oberflächenenergien einzelner chemischer Komponenten auf der Oberfläche gelangen. Polymerfilme zeichnen sich, bei ausreichender Auflösung, in der Regel durch phasenseparierte Oberflächenmorphologien aus.^[144]

3.5. Ellipsometrie

Ellipsometrie ist eine zerstörungsfreie präzise Messmethode, mit der Schichtdicken und die dielektrischen Materialeigenschaften bestimmt werden können. Dazu wird der Polarisationszustand von monochromatischem Licht vor und nach Reflektion an der Probe analysiert. Ursprünglich stammt der Begriff Ellipsometrie aus der Begrifflichkeit des „elliptischen“ Polarisationszustandes von Licht, in dem sich der elektrische Feldvektor ellipsoidal orthogonal zur Ausbreitungsrichtung bewegt. Wenn hier von Polarisation gesprochen wird, bezieht sich das immer auf die des elektrischen Feldes. Die Polarisation von monochromatischem Licht kann drei Zustände einnehmen, die in Abbildung 21 dargestellt werden. Wenn der elektrische Feldvektor in x,y-Ebene einer bestimmten Richtung ausgerichtet ist, bezeichnet man dies als linear polarisiertes Licht. Wenn die resultierende Welle des elektrischen Feldes aus zwei, um $\pi/2$ phasenverschobenen orthogonalen Wellen mit selber Amplitudengröße entsteht spricht man von zirkular polarisiertem Licht. Da die Oszillationen der Lichtwellen bei monochromatischem Licht generell dieselbe Frequenz, aber normalerweise eine unterschiedliche Amplitude und Phase besitzen, resultiert in den meisten Fällen, wie in Fall c), ein elektrischer Feldvektor, der sich entlang einer Ellipse bewegt.

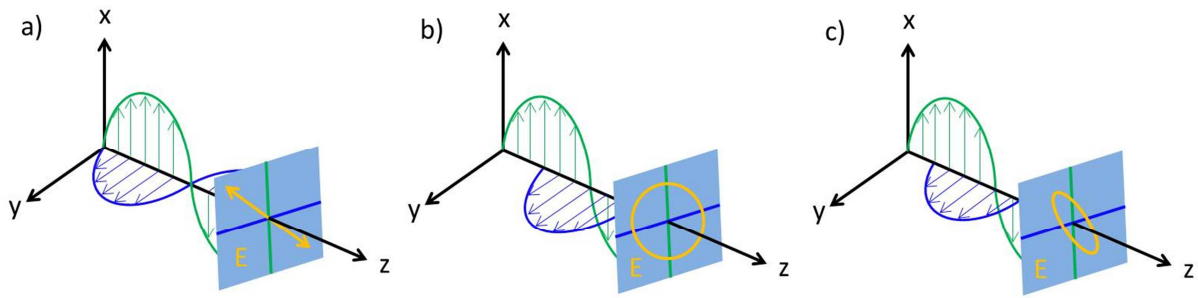


Abbildung 21: Überlagerung von Licht zu a) linear, b) zirkular und c) elliptisch polarisiertem Licht in Anlehnung an John A. Woollam Co., Inc..^[145] Mit freundlicher Genehmigung von J. A. Woollam Company wurde das Schaubild (Link: http://www.jawoollam.com/tutorial_2.html) nachgedruckt.

Nach dem Snellius'schen Brechungsgesetz resultiert aus einem, im Winkel φ_i , auf eine Probe fallenden Lichtstrahl eine Teilung in einen an der Oberfläche reflektieren Strahl mit Ausfallswinkel φ_r und einen transmittierten Strahl mit Eintrittswinkel φ_t .

Der gesamte Strahlengang des transmittierten Teils der Lichtwelle wird dabei durch folgende Gleichung beschrieben:

$$n_0 \sin(\varphi_i) = n_1 \sin(\varphi_t) \quad (3-22)$$

n_0 : Brechungsindex des Mediums aus dem der Lichtstrahl entspringt

n_1 : Brechungsindex der Probenschicht, in die der Lichtstrahl daraufhin eindringt

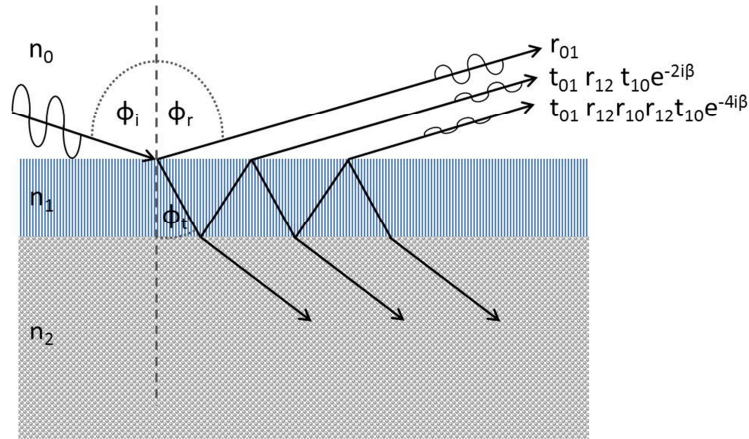


Abbildung 22: Reflexion und Transmission von Licht an mehreren Schichten.^[145] Mit freundlicher Genehmigung von J. A. Woollam Company wurde das Schaubild (Link: http://www.jawoollam.com/tutorial_2.html) nachgedruckt.

Wie in Abbildung 22 gezeigt, werden die gebrochenen Lichtwellen superpositioniert, wobei Interferenzen auftreten, welche von der relativen Phase und der Amplitude jeder Welle abhängen.

Das Verhältnis von reflektiertem zu transmittiertem Licht lässt sich mithilfe der Reflektionskoeffizienten (R) beschreiben, welche für p- und s-Polarisation unterschiedlich sind. Es gilt nach Fresnel:

$$R_S = \left(\frac{E_{rs}}{E_{is}} \right)_S = \frac{n_i \cos(\varphi_i) - n_t \cos(\varphi_t)}{n_i \cos(\varphi_i) + n_t \cos(\varphi_t)} \quad (3-23)$$

$$R_P = \left(\frac{E_{rp}}{E_{ip}} \right)_P = \frac{n_i \cos(\varphi_i) - n_t \cos(\varphi_t)}{n_i \cos(\varphi_i) + n_t \cos(\varphi_t)} \quad (3-24)$$

Die Indizes rs , is , rp , ip stehen für reflektiertes und einfallendes p- bzw. s-polarisiertes Licht. Der Index t steht für transmittiert. Liegen mehrere Grenzflächen übereinander, wie es im Fall Polyelektrolyt-haltiger mesoporöser Silicafilme auftreten kann, so hat jede Schicht einen eigenen Reflektionskoeffizienten nach Fresnel.

Generell liegt das Konzept der Ellipsometrie der Messung der Veränderung des Polarisationszustandes von Licht zugrunde, aus der Informationen (Schichtdicke, dielektrische Eigenschaften) über die Probe erhalten werden können. Es gibt viele verschiedene Arten der Ellipsometrie. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich mit der Nulling-Ellipsometrie gearbeitet. Bei der Nulling-Ellipsometrie (Abbildung 23) wird der aus dem Laser austretende Lichtstrahl zunächst im Polarisator (z.B. Calcit-Kristall)^[146] linear polarisiert. Der Kompensator hinter dem Polarisator fungiert als Verzögerungselement, um die Phase des einfallenden Lichtes zu verschieben. Er besteht aus einem doppelbrechenden Material (z.B.

MgF₂, Glimmer).^[146] Häufig werden dafür $\lambda/4$ -Plättchen verwendet, die eine schnelle und eine langsame Achse im Kristall besitzen, was zu einer Phasenverschiebung von bis zu 90° der Komponenten entlang des elektrischen Feldvektors führt. So können durch Kombination von Polarisator und Kompensator, die reflektierten elliptisch polarisierten Lichtstrahlen, die sich von der Substratoberfläche entfernen, auf eine Intensität von 0 eingestellt werden. Des Weiteren ist im Strahlengang vor dem CCD-Detektor ein Analysator verbaut, um das Verhältnis zwischen der p- und s-Komponente des Lichtes messen zu können. Dieser lässt das Laserlicht nur passieren, wenn die Polarisationsrichtung dessen nur mit seiner Winkeleinstellung übereinstimmt. Um die Polarisationsrichtung des Lichtes zu detektieren, rotiert der Analysator um seine eigene Achse und ist mit der Detektoreinheit gekoppelt. Hinter dem Polarisator befindet sich der CCD-Sensorchip, über den die Intensitäten des monochromatischen Lichtes aufgezeichnet werden können.

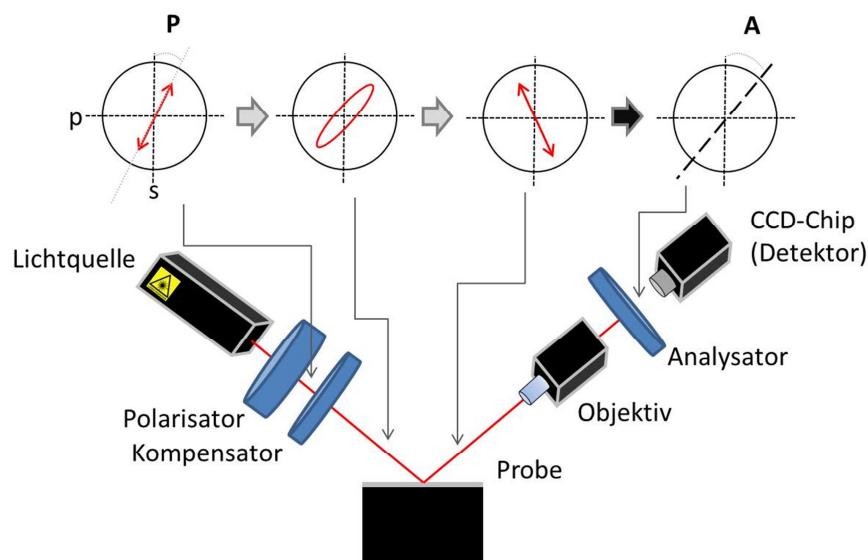


Abbildung 23: Aufbau eines Nulling-Ellipsometers und Beschreibung der Polarisationszustände während der Nulling-Ellipsometrie.^[147-148]

Für das Messverfahren wird sich nun die Tatsache zu Nutze gemacht, dass jedes linear polarisierte Licht eine bestimmte Form von elliptisch polarisierten Licht nach Reflektion an einer Probe erzeugt. Der Photomultiplier als Detektor detektiert die Intensität. Bei der Nulling-Ellipsometrie werden die Polarisatoreinstellungen für die Intensität gleich null zur Auswertung verwendet. Um eine Intensität von null im Experiment zu erzeugen, wird ein Analysator einbaut. Dieser kann so gedreht werden, dass kein Signal durch orthogonale Positionierung zum Lichtstrahl am Detektor ankommt („nulling“).^[147] Um die Einstellungen von Polarisator, Kompensator und Analysator für ein „nulling“ herauszufinden, gibt es iterative Verfahren, die mittels Computersoftware gesteuert werden. Am häufigsten wird

dabei auf einen Aufbau mit fixiertem Kompensator und rotierendem Polarisator und Analysator zurückgegriffen. Dabei führt eine Rotation des Polarisators nach anschließender Rotation des Analysators, während der Polarisator angehalten wird, zu einer Position mit einem Signalminimum („nulling“). Diese Prozedur muss mehrmals wiederholt werden, um eine maximale Genauigkeit zu erhalten.

Da es sich bei mesoporösem Silica um ein optisch isotropes Material handelt ($R_{SP}, R_{PS} = 0$; Der erste Buchstabe der Reflektionskoeffizientenindizes steht für die Polarisation des einfallenden Lichtes, während der zweite Buchstabe für die Polarisation des austretenden Lichtes steht.), können aus den Reflektionskoeffizienten und der Phasenverschiebung, die sogenannten ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ definiert werden. Sie beschreiben das Verhältnis der komplexen Reflektionskoeffizienten R_{pp} und R_{ss} , der p- und s-polarisierten Komponente des einfallenden Lichtes, die durch die Ellipsometriesoftware berechnet werden.^[147]

$$\frac{R_{pp}}{R_{ss}} = \left| \frac{R_{pp}}{R_{ss}} \right| \times e^{i(\delta_{pp} - \delta_{ss})} \quad (3-25)$$

$$\tan \Psi = \left| \frac{R_{pp}}{R_{ss}} \right| \quad (3-26)$$

$$\Delta = \delta_{pp} - \delta_{ss} \quad (3-27)$$

δ_{rp}, δ_{rs} : Phasenverschiebung des reflektierten Lichtstrahls mit s- bzw. p-Polarisation

Während Δ die relative Phasenverschiebung beschreibt, gibt die Tangente von Ψ die Veränderung des Amplitudenverhältnisses dieser wieder. Die gemessenen Winkel Δ und Ψ hängen von Winkeleinstellung von Polarisator, Kompensator und Analysator ab, was durch komplexe Formeln ausgedrückt werden kann. Hier soll nur festgehalten werden, dass:

$$\Psi, \Delta = f(P, K, A) \quad (3-28)$$

P : Winkeleinstellung des Polarisators

K : Winkeleinstellung des Kompensators

A : Winkeleinstellung des Analysators

Jedoch ist es nicht möglich numerisch aus den erhaltenen Funktionen für Ψ und Δ Informationen über Schichtdicke und dielektrische Eigenschaften zu erlangen. Deshalb muss über eine Computersoftware ein Modell erstellt werden, das den erwarteten Filmeigenschaften (n , d) näherungsweise entspricht und wovon ausgehend eine genauere iterative Berechnung auf Basis eines Algorithmus ermöglicht wird. Die Anpassung dieses optischen Modells der Probe ist der kritischste Schritt in der Auswertung ellipsometrischer Daten, da die angenommenen Modelle, das erhaltene Ergebnis beeinflussen.

Bei der Untersuchung poröser Strukturen ist die Porosität ($V_{\text{Pore}}/V_{\text{Fest}}$) generell von großem Interesse, um einerseits die Porosität zu charakterisieren und im Fall einer Materialeinbringung in das System Aussagen über Porenfüllung treffen zu können. In dieser Arbeit wurde in Kombination mit Ellipsometrie ausschließlich die *Bruggeman effective medium approximation* (BEMA) als Effektiv-Medium-Theorie verwendet, die unter Kenntnis der optischen Dichte des Materials, eine Berechnung der Porosität des zu untersuchenden Materials erlaubt.^[149-151]

Für sphärische Kompositmaterialeinheitszellen gilt die Clausius-Mossotti-Gleichung:^[152]

$$\varepsilon_{eff}(\varepsilon_0) = \varepsilon_0 \left(\frac{1+2\langle\alpha\rangle}{1-2\langle\alpha\rangle} \right) \quad (3-29)$$

wobei ε_{eff} die Dielektrizitätskonstante des Kompositmaterials und ε_0 die Dielektrizitätskonstante eines homogenen Mediums, in die das Material eingebettet ist, darstellt. Dabei steht α für die Polarisierbarkeit im Volumen einer Einheitszelle des Kompositmaterials, wofür folgender Ausdruck gilt:

$$\alpha(\varepsilon_i) = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_0} \quad (3-30)$$

ε_i sind die Dielektrizitätskonstanten des Materials pro Einheitszelle betrachtet. Den Ausdruck kann man auch für ein $\langle\alpha\rangle$ entwickeln, das dem Mittelwert der Polarisierbarkeit über alle Einheitszellen des Kompositsystems entspricht:

$$\langle \alpha \rangle = \left\langle \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_0} \right\rangle = \sum_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_0} f_i \quad (3-31)$$

Nach der Bruggeman-Näherung wird in die durchschnittliche Polarisierung des vollständigen Materials als $\langle \alpha \rangle = 0$ definiert, wodurch aus der Clausius-Mossotti-Gleichung:

$$\varepsilon_{eff}(\varepsilon_0) = \varepsilon_0 \quad (3-32)$$

folgt.

Für ein Zweikomponentensystem mit den dielektrischen Konstanten $\varepsilon_1(\omega)$ und $\varepsilon_2(\omega)$, mit den Konzentrationen f_1 und f_2 resultiert somit aus Gleichung (3-31):^[152]

$$\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_{eff}} \right) f_1 + \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_{eff}} \right) f_2 = 0 = \langle \alpha \rangle \quad (3-33)$$

Unter der Annahme eines Dreikomponenten Kompositmaterials, wie mesoporösen Polymerhybridfilmen, können die Volumenanteile, die bisher mit f_i beschrieben wurden als V_p (Polymervolumenanteil), V_{Luft} (Luft-/Porenvolumenanteil) und V_{Si} (Polymervolumenanteil) definiert werden. Für die Summe der drei neudefinierten Größen gilt prozentual betrachtet:

$$V_p + V_{Luft} + V_{Si} = 1 \quad (3-34)$$

Ferner gilt für die Porosität p des Systems:

$$p = \frac{V_{Luft}}{V_{Si}} \quad (3-35)$$

Somit gilt:

$$1 - p = V_{Si} \quad (3-36)$$

Unter diesen Annahmen kann die Bruggeman-Näherung für einen mesoporösen polymerhaltigen Silicafilm folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\left(\frac{\varepsilon_{Luft} - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{Luft} + 2\varepsilon_{eff}} \right) (p - V_P) + \left(\frac{\varepsilon_P - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_P + 2\varepsilon_{eff}} \right) V_P + \left(\frac{\varepsilon_{Si} - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{Si} + 2\varepsilon_{eff}} \right) (1 - p) = 0 = \langle \alpha \rangle \quad (3-37)$$

Wenn nun alle Epsilonwerte für einen mesoporösen Film ohne Polymer bekannt sind, kann nach Polymerisation der Porenfüllgrad für einen idealen mesoporösen polymerhaltigen Film ohne Polymer auf der Oberfläche bestimmt werden. Zu beachten ist, dass die Messwerte je nach verwendetem Schichtmodell variieren können.

Wenn eine Probe, wie unsere mesoporösen Polymerhybridfilme vorliegt (bestehend aus dem mesoporösen Film (bei manchem Proben mit Polymer in den Mesoporen) und einer Polymerschicht auf dem Silicafilm), muss ein Schichtmodell zur ellipsometrischen Datenanalyse ausgewählt werden. Wenn der dünne Film einen positionsabhängigen (senkrecht zum Substrat) Brechungsindex aufweist gibt es die Möglichkeit Mehrschichtmodelle anzunehmen. Dabei wird der Datenanalysesoftware (EP4 Model) die Anzahl der Schichten und der Schichttyp und begründete Startparameter (für Brechungsindex und Schichtdicke). In dieser Arbeit werden in der Regel Mehrschichtsysteme bestehend aus den folgenden aufeinanderliegenden Schichten zur Analyse aufgestellt – beginnend mit der untersten Schicht:

- 1.Schicht: Si-Wafer
- 2.Schicht: Siliziumoxid
- 3.Schicht: mesoporöser Silicafilm (mit oder ohne Polymer bzw. Initiator)
- 4.Schicht: Polymer bzw. Initiatorsystem

Die ellipsometrischen Messungen PSP-Nb-haltiger mesoporöser Allylsilicafilme ohne Plasmabehandlung (Kapitel 6.3.2., Abbildung 72 e) werden anhand eines Zweischicht-Modells analysiert, nachdem der unfunktionalisierte mesoporöse Allylsilicafilm gemessen und berechnet wurde. Das bedeutet, dass zunächst die Schichten 1 bis 3 in das Analysemodell in

das Programm EP4 Model eingegeben werden, wobei Brechungsindex und Schichtdicke von Schicht 3, dem mesoporösen Film, variabel sind. Dabei müssen die Startwerte und deren Spielraum möglichst gut gewählt werden, um das iterative Analyseverfahren nicht in ein falsches Minimum zu dirigieren. Nachdem in diesem Schritt, realistische Werte für Schichtdicke und den Brechungsindex erhalten werden, können diese für das Zweischicht-System PSP-Nb-haltiger mesoporöser Allylsilicafilme ohne Plasmabehandlung (Kapitel 6.3.2., Abbildung 72 e) verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dazu die zuvor erhaltene Schichtdicke der mesoporösen Allylsilicamatrix näherungsweise als konstant angenommen. In EP4 Model werden nun lediglich der Brechungsindex der nun PSP-Nb-haltigen mesoporösen Allylsilicaschicht und die Schichtdicke der PSP-Nb-Schicht auf dem Allylsilicafilm als variabel zugelassen. Nach diesem Auswertungsprozess werden eine Schichtdicke für die obere PSP-Nb-Schicht und ein neuer Brechungsindex für die PSP-Nb-haltige Allylsilicaschicht erhalten. Nach der Analyseprozedure der Software müssen die Fehler (RMSE-Werte) betrachtet werden und die Datenanalyse wiederholt werden, bis die Wahl der vorgegebenen Startparameter und des Schichtmodells zu keiner weiteren Verbesserung des erhaltenen Ergebnisses führt.

3.6. Cyclovoltammetrie

In dieser Arbeit wurde Cyclovoltammetrie zur Charakterisierung der ionischen Permselectivität von funktionalisierten Mesoporen verwendet. Allgemeine Informationen zu CV können im Standardwerk *Electrochemical Methods* von Allen J. Bard und Larry R. Faulkner nachgelesen werden.^[153] In dieser Arbeit wurde eine Arbeitselektrode (Abbildung 24), auf welcher der mesoporöse Film zuvor aufgebracht wurde, in eine Elektrolytlösung getaucht. In einer Dreielektrodenanordnung, verläuft der elektrische Strom hierbei zwischen Arbeitselektrode und einer Gegenelektrode (hier eine Graphitelektrode). Die Dritte, sogenannte Referenzelektrode (hier eine Ag/AgCl-Elektrode), dient zur Messung des relativen Potentials an der Arbeitselektrode. In den Experimenten wird die Spannung variiert und der Strom gemessen. Gelangt ein redoxaktives Testmolekül durch einen mesoporösen Film an die Elektrode, wird es bei seiner Oxidations- bzw. Reduktionsspannung umgesetzt und ein Strom gemessen. Der Spitzenstrom (I_p) ist proportional zur Konzentration der umgesetzten Spezies (Nernst-Gleichung / Gleichung (3-38)). Aus I_p kann j_p (Spitzenstromdichte) ermittelt werden, indem man durch die Elektrodenoberfläche (in den hier gezeigten Exp. 0.21 cm²) dividiert.

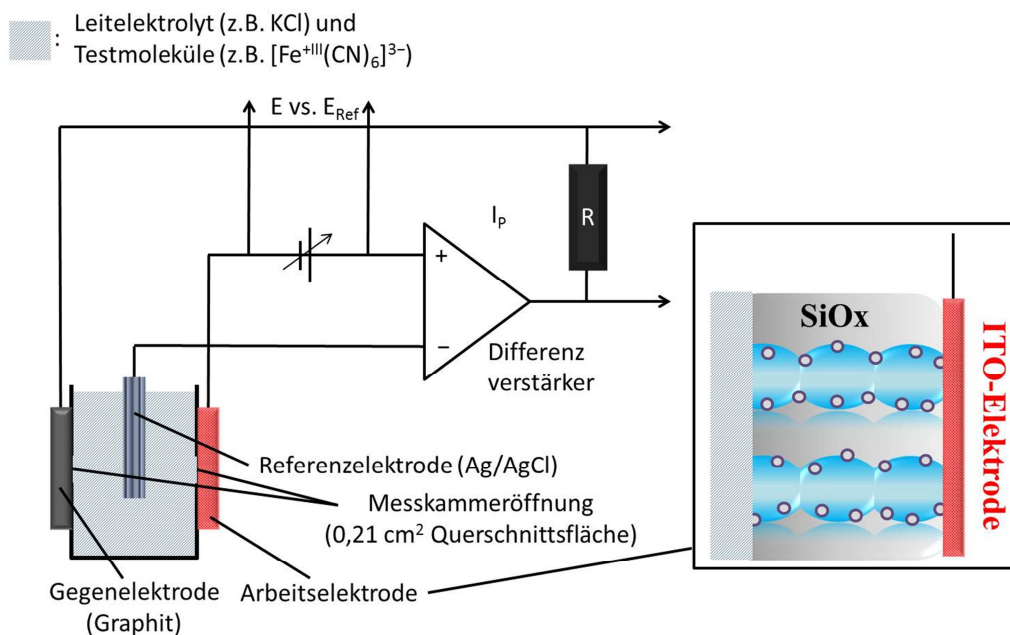


Abbildung 24: Aufbau eines Potentiostaten für Cyclovoltammetrie gekoppelt an die von uns verwendete Messzelle zur Untersuchung der ionischen Permeabilität von mesoporösem Silicafilmen.

Der Strom (I_p) wird hierbei gegen die Potentialdifferenz (E vs. $E_{\text{Ag/AgCl}}$) aufgezeichnet. Als typisches Diagramm wird in Abbildung 20 ein Cyclovoltammogramm für die Einelektronentransferreaktion von rotem Blutlaugensalz $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ an ITO (Indiumzinnoxid) dargestellt, wie sie für Experimente in dieser Arbeit typisch war.

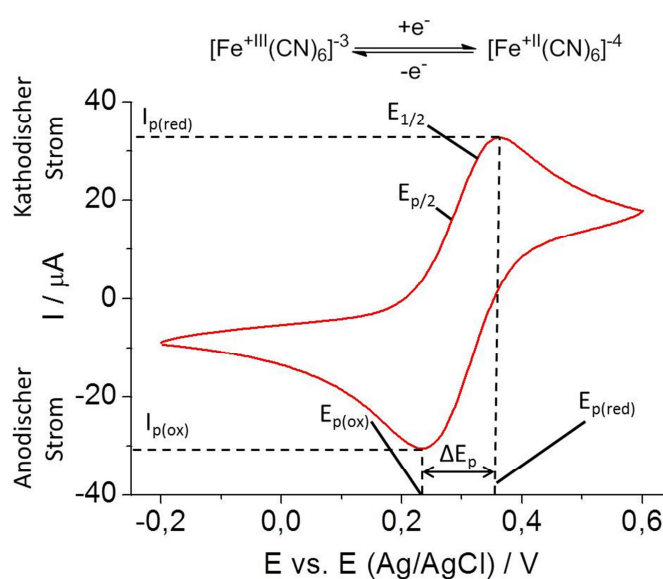


Abbildung 25: Einfaches Cyclovoltammogramm, das aus einer Ein-Elektronentransfer-Redoxreaktion resultiert.

Unter der Voraussetzung, dass die Elektronenübertragung an der Elektrodenoberfläche schnell verläuft, kann das Konzentrationsverhältnis der oxidierten und reduzierten Spezies an der Elektrodenoberfläche nach der Nernst-Gleichung bestimmt werden, die den reversiblen Elektrodenprozess beschreibt:

$$E = E^{\circ} + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln a_{ox}(0, t) / a_{red}(0, t) \quad (3-38)$$

E° : Standardpotential

E : Elektrodenpotential (Ag/AgCl-Elektrode: $E^{\circ} = 0,222$ V bei $a_{Cl^{-}} = 1$)

R : allgemeine Gaskonstante ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T : Temperatur

F : Faraday-Konstante ($96485 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

n : Anzahl übertragener Elektronen

a_{ox} : Aktivität der oxidierten Spezies

a_{red} : Aktivität der reduzierten Spezies

t : Zeit

Für jedes Cyclovoltammetrie-Experiment wird vor den Messungen die Scangeschwindigkeit festgelegt, von denen für diffusionskontrollierte Prozesse an der Elektrode nach Randles-Ševčík die Intensität der faradayschen Ströme (I_p) variieren. Die Randles-Ševčík-Gleichung, welche nur für redoxaktive Spezies unter Diffusionskontrolle gültig ist, resultiert aus dem 1. Fick'schen Gesetz und besitzt folgende Form:

$$I_p = kn^{3/2}AD^{1/2}cv^{1/2} \quad (3-39)$$

A : Elektrodenfläche mit Kontakt zur Messlösung

D : Diffusionskonstante

c : Konzentration des Testmoleküls

n : Zahl ausgetauschter Elektronen

v : Scangeschwindigkeit

k : Randles-Ševčík-Konstante ($2,69 \cdot 10^5 \text{ As/V}^{0,5} \text{ mol}$)

I_p : Spitzenstromintensität

Nicht diffusionskontrollierte Nachlieferungen von Testmolekülen zur Arbeitselektrode ergeben eine Proportionalität von I_p gegen die Scangeschwindigkeit.^[153] Solches Verhalten wurde bereits an oberflächengebundenen Ferrocenen von Kondo *et al.*^[154] beobachtet.

Die ionische Permselectivität mesoporöser Silicafilme wurde in dieser Arbeit in cyclovoltammetrischen Messungen durch die geladenen Komplexverbindungen Hexacyanoferrat(III) $[\text{Fe}^{+III/+II}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ und Hexaaminruthenium(III) $[\text{Ru}^{+III/+II}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ untersucht. Da die mesoporösen Filme auf leitfähigen Indiumzinnoxid-/ITO-Oberflächen abgeschieden werden, können nach Fertigstellung der mesoporösen Strukturen die Testmoleküle durch die Membran hindurch zur leitfähigen ITO-Oberfläche diffundieren, um an ihr als Arbeitselektrode detektiert zu werden (Abbildung 24).^[155-156] Bei der Diffusion der Testmoleküle spielt neben der Benetzbarkeit der Membran mit dem jeweils verwendeten Lösungsmittel und der Löslichkeit zur Untersuchung verwendeter Moleküle die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Test-Molekülen und der äußeren Oberfläche und der Porenoberfläche des Films eine entscheidende Rolle. An mesoporösen Silicafilmen, die mit Polyvinylferrocen per „grafting to“ funktionalisiert wurden, wurde beispielsweise eine verminderte ionische Permselectivität der Membranen untersucht.^[21] Diese Beobachtung wurde einer Diffusionsbarriere, in Form der hydrophoben Polyvinylferrocenschicht auf der Silicamembran, zugeschrieben.^[21] Eine gute Übersicht über Cyclovoltammetrie an mesoporösen Materialien bietet ein Übersichtsartikel von Walcarius *et al.*^[16]. Für calciniertes mesoporöses Silica (Kapitel 4) kann zwischen zwei Zuständen außerhalb des isoelektronischen Punktes bei $\text{pH} = 2\text{--}3$ unterschieden werden (Abbildung 26). Wichtig ist hierbei, dass nur der pH -Wert in Lösung kontrolliert werden kann, während der pH -Wert im mesoporösen System durch Confinementeffekte und Oberflächenwölbung davon abweichen kann.^[9] Eine genauere Beschreibung dieses Phänomens erfolgte in Kapitel 1.1.

An geladenen Grenzflächen in Lösungen, die entgegengesetzt geladene Elektrolyte enthaltenden, kann sich eine sogenannte Helmholtz-Doppelschicht ausbilden. Dies kann auch an mesoporösen Silicafilmen geschehen.^[57] Die Dicke dieser Doppelschicht wird (im linearen Regime) durch die Debye-Screening-Länge beschrieben.^[157] Liegt die Debye-Screening-Länge im Bereich der Porengröße beeinflusst dies die ionische Porenzugänglichkeit und kann zum elektrostatischen Schalten der Mesoporenzugänglichkeit mesoporöser Silicafilme genutzt werden. Eine Übersicht zu derartiger Steuerung der Porenzugänglichkeit findet sich in einem Artikel von Szleifer *et al.*^[158] Einen allgemeinen Überblick über die Schnittstellen zwischen mesoporösen Materialien und der Elektrochemie bietet die Arbeit von Walcarius *et al.*^[16] Beispielhaft ist die Modulation der ionischen Permselectivität an mesoporösem Silica in Abbildung 26 gezeigt.

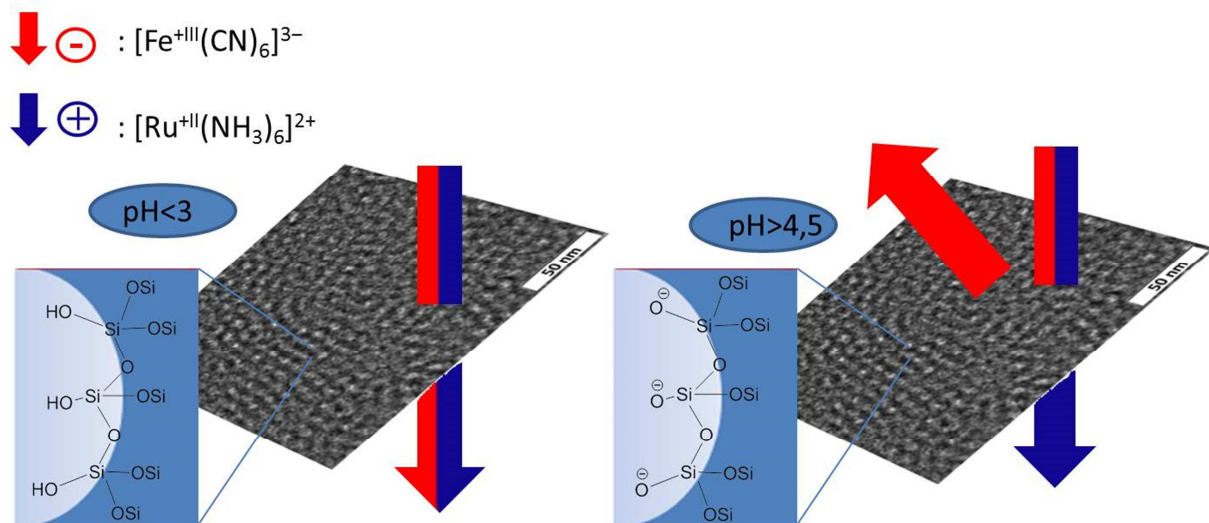


Abbildung 26: *pH*-Schaltung der ionischen Permeabilität von $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ - und $[\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ - Testmolekülen bei *pH* < 3 und *pH* > 4,5.^[38, 57] Die Pfeile verdeutlichen die resultierende Permeabilität des mesoporösen Films für $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ - und $[\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ bei den aufgeführten *pH*-Werten.

In Abbildung 26 wird begleitend zum nächsten Abschnitt schematisch die *pH*-Schaltung mesoporöser Silicafilme für $pH \leq 3$ und $pH \geq 4,5$ dargestellt.

Wenn mesoporöses calciniertes Silica einem sauren *pH*-Wert ≤ 3 ausgesetzt wird, sind die Silanol-Funktionen an der Oberfläche protoniert, was die Mesoporen nach außen für die Testmoleküle neutral erscheinen lässt und somit keine Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Porenwand und Testmolekül in Lösung auftreten. Das führt zu einer etwa gleich starken Eindiffusion beider Testmoleküle ($[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ - und $[\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$) in die mesoporöse Silicamembran. Bei $pH \geq 4,5$ liegen alle Silanol-Gruppen deprotoniert vor, was für das kationische Testmolekül zu einer anziehenden Coulomb-Wechselwirkung mit der negativ geladenen Silicamembran führt, was in einem starken elektrochemischen Signal (Redoxpotential: $-0,6$ bis $+0,2$ V) resultiert.^[57, 65] Zur Sicherheit wurde in allen Experimenten dazu ein $pH \geq 8$ eingestellt. Im selben System erfährt das Ferricyanat-Testmolekül eine abstoßende Wechselwirkung mit den Silanolat-Gruppen des mesoporösen Films und wird somit der Porenzugänglichkeit stark gehindert (Redoxpotential: $-0,2$ bis $+0,6$ V). Die elektrischen Felder der Testmoleküle und der Silanolat-Funktionen in den Mesoporen können miteinander gut in Wechselwirkung treten, da die wirksame Distanz im Bereich des Porennackenradius liegt, welcher sich in der Größenordnung der Debye-Screening-Länge bewegt.

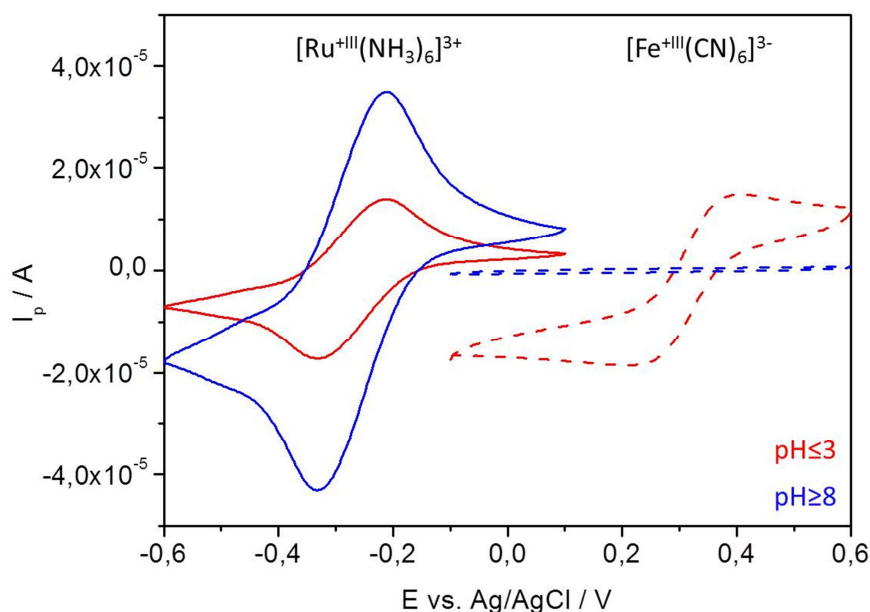


Abbildung 27: Darstellung cyclovoltammetrischer Messungen an unfunktionalisierten mesoporösen Silicafilmen mit [Fe^{+III/+II}(CN)₆]^{3-/4-} (Graphen mit gestrichelter Linie) und [Ru^{+III/+II}(NH₃)₆]^{3+/2+} (Graphen mit durchgezogener Linie) bei pH ≤ 3 (rot) und pH ≥ 8 (blau).

Durch die anziehende Coulomb-Wechselwirkung ist das dreidimensional verbundene mesoporöse System in der Lage das Ruthenium-Testmolekül in sich aufzukonzentrieren,^[159] was zu einer Erhöhung der faradayschen Ströme führt, die mit dem Umsatz von [Ru^{+III/+II}(NH₃)₆]^{3+/2+} in seiner Redoxreaktion an der ITO-Oberfläche gekoppelt sind.^[21, 160] Dieser Vorgang wird in dieser Doktorarbeit mehrfach als Aufkonzentration beschrieben. Anzumerken ist, dass es nur wenige Arbeiten über extern schaltbare Poren gibt,^[90] die mit der Ausübung des Stimulus Ladungen bzw. Teilladungen generieren oder bei denen Licht den externen Stimulus darstellt.

4. Mesoporöse BPSi- und NH₂Si-Filme zur Kontrolle der Initiator-dichte

Dreidimensionale mesoporöse Netzwerke sind für viele potentielle Anwendungen von Interesse.^[3] Ein besonderer Durchbruch in der Herstellung von mesoporösen Filmen als Beschichtungsmaterial für Elektroden stellte der Reaktionspfad zu mesoporösen Hybridmaterialien dar.^[161] Durch den Einbau organischer Funktionen konnte das mögliche Anwendungsspektrum von solchen mesoporösen Materialien weiter ausgebaut werden.^[2, 161] Vorreiter in der Herstellung kokondensierter mesoporöser Silica-basierter Hybridmaterialien waren 1996 zwei Gruppen (Macquarrie *et al.* und Mann *et al.*), die dazu Tetraalkoxysilane in Mischung mit Organoalkoxysilanen, in Anwesenheit eines Templats, verwendeten.^[162-163]

Im Folgenden wurde die Cocondensation genutzt, um die Initiator-dichte und damit die Polymer-dichte in mesoporösen Filmen zu variieren. Ziel der Initiator-dichtevariation war damit die Polymer-dichte zu variieren (Kapitel 2.1.). Hier wird ein Ansatz zur Herstellung mesoporöser Aminosilicafilme und Benzophenonsilicafilme mit variierender Funktions-dichte beschrieben. Dabei wird der Initiator Benzophenon direkt in unterschiedlicher Menge kokondensiert und damit im Folgenden die Polymermenge über die Kettendichte (*grafting density*) und somit, im Fall von starken Polyelektrolyten, die Ladungsdichte eingestellt. Die Ergebnisse der im Folgenden dargestellten Kokondensation zur Initiator-dichtevariation wurden 2014 in *Langmuir* publiziert.^[38] Dazu wurde Benzophenon einerseits als Initiator direkt Kokondensiert oder APTES ((3-Aminopropyl)triethoxysilan) mit TEOS (Tetraethoxyorthosilicat) kokondensiert und dieses zur Anbindung von Benzophenon-Initiator, der Verbindung (4-(3-(Triethoxysilyl)propoxy)(phenyl)methanon (BP-Silan), zu verwenden.

Bisher wurden Polymerisationen in mesoporösen Filmen in der Regel folgend auf eine Initiatoranbindung mittels Postgrafting an den fertigen mesoporösen Filmen durchgeführt, um dann an den Substraten ionische Permselectivität zu untersuchen.^[2, 18, 20, 46, 65] In dem, im Rahmen dieser Arbeit hergestellten mesoporösen BPSi-Filmen fällt dieser nachträgliche Initiatoranbindungsschritt weg, wodurch die Polymerisation direkt im Anschluss an den Filmbildungsprozess anknüpfen kann. Dadurch sollten beispielsweise keine Konzentrationsgradienten des Initiators entlang der Mesoporen auftreten, sondern von einer einheitlichen Initiatordichtevertelung innerhalb der Poren in z-Richtung auszugehen sein.^[32-33, 35, 164-165] In Abbildung 28 ist die Herstellung von Sol-Lösungen für BPSi-Filme und NH₂Si-Filme schematisch dargestellt. Diese führen nach Tauchbeschichtung, Temperaturbehandlung und Extraktion in saurem Ethanol zu festen mesoporösen dreidimensionalen Silicafilmen (Kapitel 1.1.).

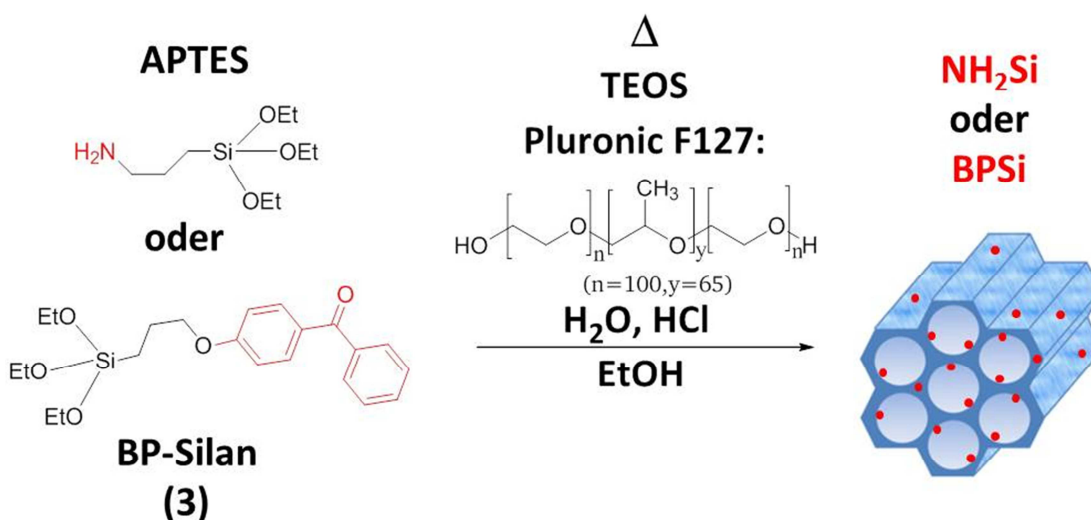


Abbildung 28: Herstellung der Sol-Gel-Lösungen für mesoporöse Aminosilica- und Benzophenonsilicafilme.

Zur Herstellung der Sol-Lösungen für die Tauchbeschichtung, werden die Precursor 4-(3-Triethoxysilyl)propoxybenzophenon (BP-Silan: **(3)**) und (3-Aminopropyl)triethoxysilan (APTES) mit Tetraethoxysilan (TEOS) in Stoffmengenverhältnissen $(1-x)$ TEOS : x APTES oder x BP-Silan **(3)** (mit x von 10–25 mol%) in einem Gemisch mit Pluronic F127, Wasser (deion.), Salzsäure und Ethanol (abs.) zusammengegeben. Im Hinblick auf die Herstellung mesoporöser Filme über einen Cokondensationsprozess, stellt der EISA-Prozess (Evacuation Induced Self-Assembly) den einzigen Weg über einen schnellen Eintopfansatz dar (Kapitel 1.1.).^[14]

4.1. Funktionelle Charakterisierung mesoporöser NH₂Si- und BPSi-Filmen

Neben der Erkenntnis, dass sich funktionelle Gruppen in einem Cokondensationsprozess von Organotriethoxysilanen mit TEOS homogen im Film verteilen,^[96, 161, 166-167] galt es zu untersuchen, ob mit einer graduellen Zunahme des Aminosilan-Anteils in der Sollösung auch schrittweise die Funktionsdichte reaktiver Aminogruppen an der Mesoporenwand im mesoporösen Film zunimmt. Das Verhältnis reaktiver Aminogruppen zwischen den einzelnen NH₂Si-Filmtypen (10 mol% – 25 mol% APTES (3-(Aminopropyl)triethoxysilan) Anteil in der Sollösung, Abbildung 28) wurde analog zu Arbeiten von Calvo *et al.*^[168] mittels XPS-bestimmt. Zudem sollte ein neuer Ansatz der direkten Cokondensation von Initiatoren (Benzophenon) untersucht werden und als Vergleich auch mesoporöse NH₂Si-Filme hergestellt werden.^[57] Die Charakterisierung von Struktur (Kapitel 4.2.) und Funktion ist im Folgenden dargestellt.

Zunächst wird mittels UATR-IR-Spektroskopie die Benzophenon- bzw. Amino-Funktionsdichtezunahme überprüft, die aus den steigenden BP-Silan- (3) bzw. APTES-Gehalten in den Sol-Lösungen hervorgeht. Die UATR-IR-Spektren in Abbildung 29 a) bis c) zeigen die charakteristischen Banden des anorganischen Grundgerüsts und der organischen Funktionen, die in die Porenwände eingebaut werden: In Abbildung 29 a) sind die vollständigen normierten IR-Spektren eines mesoporösen BPSi-Films (20 mol% BP-Silan) zusammen mit einem mesoporösen NH₂Si-Film (20 mol% APTES) und einem unbehandelten mesoporösen SiO_x-Film gezeigt. Das Vorliegen einer Silicamatrix wird durch die zum anorganischen Netzwerk zugehörigen Si-O-Si Banden gezeigt, die mehreren transversalen optischen Schwingungsmoden der Si-O-Si-Schwingung zugeordnet werden können. Diese treten bei 800 cm⁻¹ (symmetrische Si-O-Si-Schwingung in mesoporösem Silica), als auch bei 950–1300 cm⁻¹ (asymmetrische Si-O-Si-Schwingung) auf und zeigen somit, dass eine anorganische Silicamatrix vorliegt. Zu den transversalen optischen Schwingungsmoden gehört auch noch eine longitudinale Schwingungsmoden bei 1250 cm⁻¹.^[43, 169] Die Anwesenheit der organischen funktionellen Gruppen aus den Aminopropyl- und den Benzophenonpropyloxy-Einheiten wird durch die Beobachtung von CH-Schwingungsbanden von Methyleinheiten bei 2900–3000 cm⁻¹ bekräftigt. Zusätzlich können noch CH-Schwingungsbanden zwischen 1300–1500 cm⁻¹ beobachtet werden. Ammonium-Funktionen sind im breiten Absorptionsbereich zwischen 3000–3500 cm⁻¹ sichtbar (ν_{NH}), die auch darauf hindeuten, dass O-H-Schwingungen darunterliegen könnten. Letztere können durch große Mengen adsorbierten Wassers und oberflächengebundene Hydroxylgruppen mit ausgedehnter Wasserstoffbrückenbindung auftreten.

In Abbildung 29 b) werden die Schwingungsbanden zwischen 1400 und 1800 cm^{-1} für BPSi-Filme mit zunehmendem BP-Silan-Anteil dargestellt. Dabei ist eine kontinuierliche Zunahme der Arylketogruppe des Benzophenons bei 1650 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) mit zunehmendem BP-Silan:TEOS-Verhältnis in der Sol-Gel-Precursor-Lösung zu beobachten. Diese Beobachtung weist auf eine Zunahme des Arylketyl-Carbonylsignals hin und somit einer Zunahme des Benzophenon Anteils hin. Allerdings muss dies nicht automatisch einer entsprechenden Zunahme an reaktiven, an der Oberfläche zur Verfügung stehenden Benzophenongruppen entsprechen, da der gesamte Film detektiert wird.

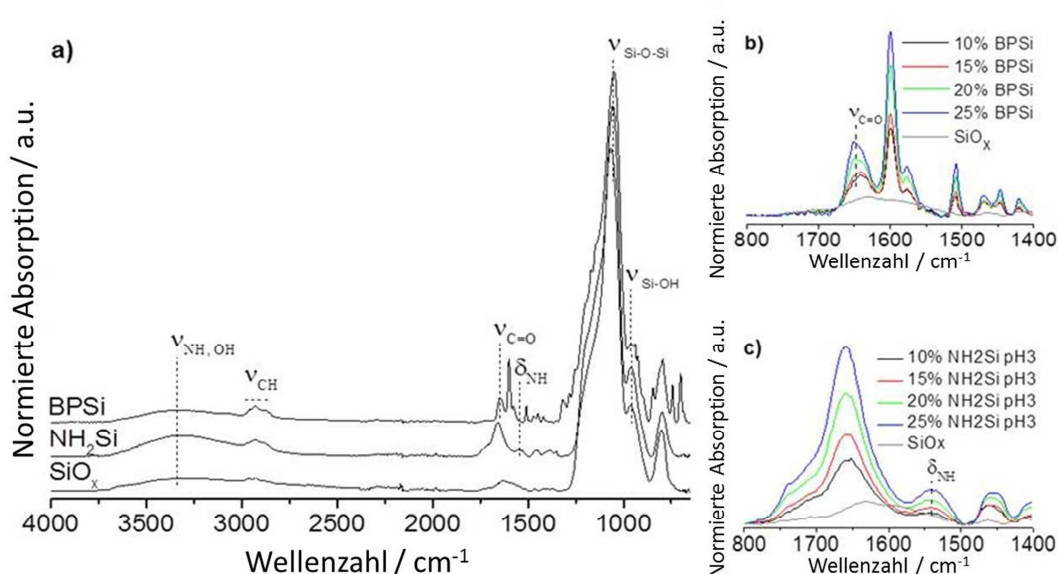


Abbildung 29: a) UATR-IR-Spektren von unfunktionalisiertem mesoporösen Silica, 20 mol% APTES (NH_2Si), und 20 mol% BP-Silan (BPSi). Die Spektren sind auf die asymmetrische Si-O-Si Schwingungsbande bei 1047 cm^{-1} normiert, wobei die wichtigsten Signale Schaubild hervorgehoben werden. b) Zoom-in 10-25 mol%iger BPSi-Filme und c) 10-25 mol%iger NH_2Si -Filme im Vergleich zu einem unfunktionalisierten mesoporösen calcinierten SiO_x -Film. Die UATR-IR-Spektren wurden auf die asymmetrische Si-O-Si Schwingungsbande bei ~ 1080 cm^{-1} normiert.

Diese Abbildung wurde in Langmuir^[38] publiziert. Copyright ACS.

Ein Ausschnitt der übereinandergelegten IR-Spektren für mesoporöse Aminosilicafilme mit steigendem APTES:TEOS-Precursorverhältnis (10–25 mol%) wird in Abbildung 29 c) für den Schwingungsbandenbereich von 1400–1800 cm^{-1} dargestellt. Die Hydroxylschwingungen, die wahrscheinlich auf adsorbiertes Wasser zurückzuführen sind, treten bei 1660 cm^{-1} auf. Während in anorganischen mesoporösen Silicafilmen nur δ_{OH} -Banden (δ : Deformation) auftreten, können in mesoporösen NH_2Si -Filmen Absorptionsbanden der Stickstoff-tragenden Spezies in der Form von δ_{NH} -Schwingungsbanden vorkommen.^[43, 169] Untersucht man die Absorptionsintensitäten der δ_{NH} -Schwingung bei 1590 cm^{-1} , so beobachtet man eine

kontinuierliche Zunahme dieser mit der APTES-Konzentration in den Sol-Gel-Precursor-Lösungen. Aufgrund der pH-Abhängigkeit der δ_{NH} -Bandenintensität wurde der pH-Wert durch vorhergehende Inkubation in Wasser (demin.) konstant gehalten, um den Protonierungsgrad der Aminofunktionen für alle IR-Messungen einheitlich zu halten.^[47]

Um die für die Initiatoranbindung zugänglichen und somit auf der Oberfläche reaktiven Aminogruppen der mesoporösen NH_2Si -Filme zu untersuchen, werden diese für XPS-Analysen mit Trifluoracetylgruppen markiert (Abbildung 30). Die Entscheidung für diese Markierungsfunktion wurde getroffen, da in keinem Reaktionsschritt Fluoratome im Filmbildungsprozess eingeführt werden und diese laut Literatur einfach mittels XPS zu detektieren sind.^[168] Dazu werden die mesoporösen NH_2Si -Filme analog zur Vorschrift von Calvo *et al.*^[168] (10–25 mol%) mit Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) in Toluol unter Wärme (Kapitel 8.4.1.) umgesetzt (Abbildung 30).

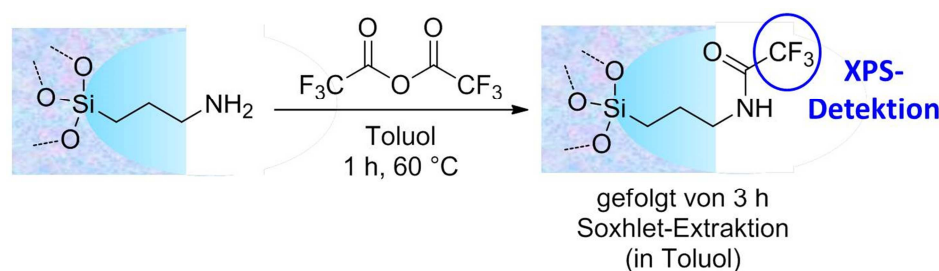


Abbildung 30: Anbindung von Trifluoracetylgruppen an reaktive Aminogruppen, zur Markierung dieser für XPS-Untersuchungen

In Abbildung 31 werden die F 1s bei $\sim 690\text{ eV}$ ^[168] (Trifluoracetylfunktion) und die N 1s Signale bei 400 eV (Aminofunktion) und bei $401,5\text{ eV}$ (NH_3^+) im Verhältnis zum Si 2p Signal (mesoporöses Silica – ähnliche Bindungsenergie, wie N 1s) für die NH_2Si -Filme mit APTES 10–20 mol% nach Trifluoressigsäureanhydrid-Modifikation (TFAA) gezeigt. Darüber sind in Form einer gepunkteten Linie theoretisch zu erwartende Werte darüber gelegt (Abbildung 31–leere Kreise/Quadrate).

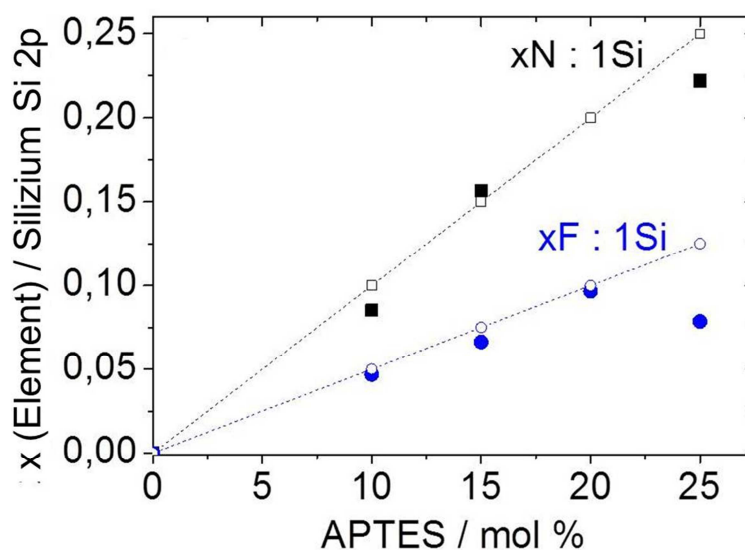


Abbildung 31: XPS-Messung der mesoporösen Aminosilicafilme (10 mol%-25 mol%) nach Anbindung von Trifluoracetylresten an reaktive Aminogruppen (volle Datenpunkte) mit zugehörigen linearen Anpassungen (leere Punkte). Die XPS-Messung von Dipl.-Ing. Karl Kopp (Prof. Dr. Christian Hess / TU Darmstadt) durchgeführt. Die korrespondierenden Messdaten werden im Anhang (Kapitel 10.5.) in Tabelle 20 tabellarisch gezeigt. Diese Abbildung wurde in Langmuir^[38] publiziert. Copyright ACS.

Die XPS-Messungen wurden von Dipl.-Ing. Karl Kopp (Prof. Dr. Christian Hess / TU Darmstadt) durchgeführt. Es ist zu sehen, dass die Messwerte gut zu den anhand des APTES Anteils in der Solllösung zu erwartenden Werten passen. Basierend auf der Stöchiometrie der Reaktion, dass auf eine reaktive Aminogruppe drei Fluoratome kommen, entsprechen die Fluor:Silizium-Signalverhältnissen einer TFAA-Modifikation von $\sim 22\%$ der detektierten Aminogruppen aus den Stickstoff:Silizium-Signalverhältnissen. Zur Anschaulichkeit sei erwähnt, dass diese Reaktivität bei 20 mol%igem NH_2Si einem Verhältnis reaktiver Aminogruppen zu Silanolgruppen von $\sim 1:4$ entspricht.^[57] Der Anteil der funktionalisierten Amino-Spezies in mesoporösen NH_2Si -Filmen ist für Stoffmengenverhältnisse von 10–25 mol% APTES relativ zu TEOS konstant. Das heißt für die Funktionsdichte in mesoporösen NH_2Si -Filmen, dass mit steigendem APTES-Anteil die Dichte reaktiver und zugänglicher Aminogruppen im mesoporösen Film graduell gesteigert werden kann. Dies entspricht einer graduellen Zunahme reaktiver Ankerpunkte und ist die Grundlage für eine graduelle Steigerung der Dichte von Polymerisationsinitiatorfunktionen. Dies ist die Grundlage für eine folgende Polymerfunktionsdichtevaryation über die Initiator-dichte. Leichte Abweichungen, von den theoretischen Werten in Abbildung 31 resultieren aus experimentell bedingten Fehlern. Bei den Messungen nach der TFAA-Modifikation der mesoporösen

Aminosilicafilme sind im Bereich des Stickstoffsignals (N 1s) zwei nahe beieinanderliegende Signale zu beobachten gewesen. Dabei stellt ein Signal bei 400 eV das der -NHCOCF_3 -Komponente dar und ein zweites Signal bei 401,5 eV das der -NH_3^+ -Komponente dar.^[38, 168] Zusammenfassend konnte mittels IR-Spektroskopie und XPS ein zunehmender Anteil von Benzophenon- und reaktiven Aminofunktionen in mesoporösen NH_2Si - und BPSi -Filmen bei zunehmendem Anteil von BP-Silan und APTES in der Sollösung nachgewiesen werden.

4.2. Strukturelle Charakterisierung mesoporöser NH_2Si - und BPSi -Filmen

Alle hergestellten mesoporösen Aminosilica- und Benzophenonsilicafilme wurden strukturell mittels TEM (Transmissionselektronenmikroskopie), AFM (Rasterkraftmikroskopie), XRR (Röntgenreflektometrie) und Ellipsometrie untersucht. TEM-Aufnahmen von mesoporösen BPSi - bzw. NH_2Si -Filmen werden in Abbildung 32 gezeigt. Hochgeordnete Porenanordnungen können in Abbildung 32 a) bis d) für 10–25 mol%ige NH_2Si -Filme als auch in Abbildung 32 e) für 10 mol%iges mesoporöses BPSi beobachtet werden. In Tabelle 2 sind die aus den TEM-Messungen resultierenden Porenabstände und Porendurchmesser der BPSi - und NH_2Si -Serie zusammengefasst (Kapitel 8.2.11.). Die TEM Ergebnisse zeigen leicht zunehmende Porengrößen mit der Zunahme des Anteils an APTES-Precursor in der Sol-Lösung für die NH_2Si -Filme von 5,9 nm ($\pm 0,8$ nm) auf 8,9 nm ($\pm 0,8$ nm). Gleichzeitig ändert sich, abhängig von der Porenausbreitungsrichtung in die man die Poren betrachtet, der Porenabstand. Dieser ändert sich in Richtung der Porenwände mit minimalem Abstand von 1,6 nm ($\pm 0,7$ nm) auf 2,3 nm ($\pm 1,1$ nm) und für die Porenwände mit größerem Abstand zueinander von 3,9 nm ($\pm 0,5$ nm) bis auf 3,0 nm ($\pm 0,9$ nm). In der Literatur beobachteten Calvo *et al.*^[168] vergleichbare poröse Strukturen für 20 mol%ige mesoporöse NH_2Si -Filme.

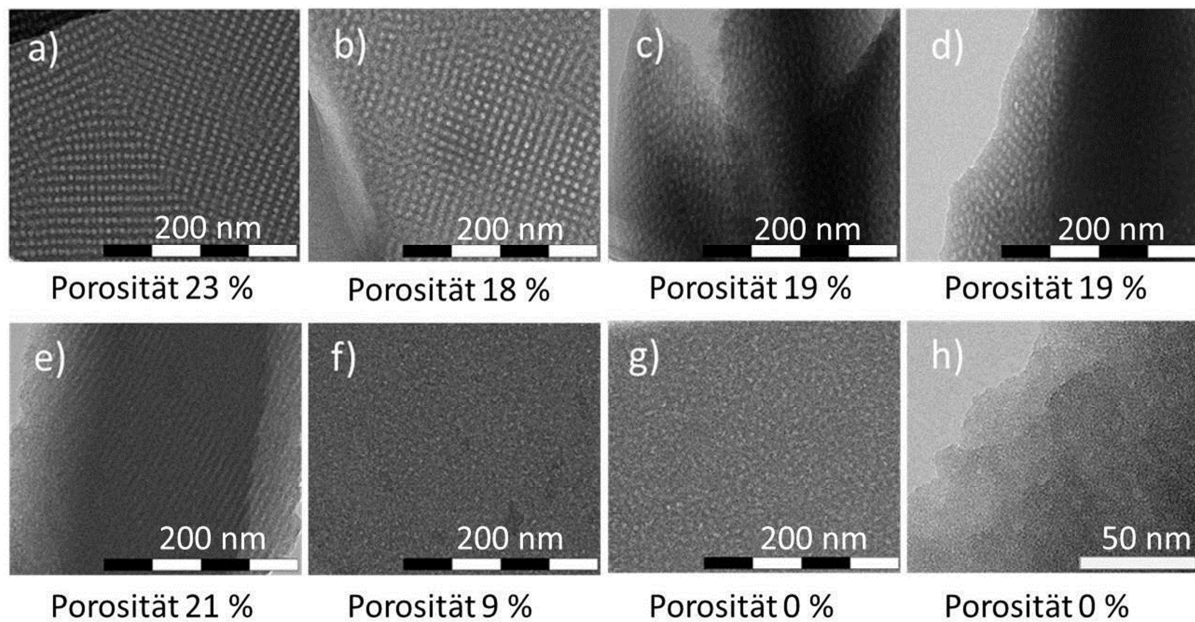


Abbildung 32: TEM-Aufnahmen von Aminosilica- (a) 10 mol%, b) 15 mol%, c) 20 mol% und d) 25 mol%) und Benzophenonsilicafilmen (e) 10 mol% f) 15 mol% g) 20 mol%) bis h) 25 mol%) mit zugehörigen Porositätswerten, die über die Bruggeman-Näherung aus den Brechungsindizes von ellipsometrischen Untersuchungen stammen. Die ellipsometrisch ermittelten Brechungsindizes zu den erhaltenen Porositätswerten befinden sich in Tabelle 18 (Kapitel 10.5.). Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen (TEM) wurden von Ulrike Kunz (Forschungsgruppe für Physikalische Metallkunde/ Fachbereich für Materialwissenschaften/ Prof. Dr.-Ing. Karsten Durst und Prof. Dr.-Ing. Clemens Müller/ TU Darmstadt) durchgeführt. Diese Abbildung wurde in Langmuir^[38] publiziert. Copyright ACS.

Sie berichteten dabei von kubischen Strukturen für diese Filme basierend auf 2D-SAXS-Messungen.^[168] Im Allgemeinen führt eine lange Alterungsdauer bei hoher Luftfeuchtigkeit ($\sim 55\%$) während der EISA-Filmherstellung zu kubischen Mesophasen, während kürzere Alterungszeiträume und niedrigere Luftfeuchtigkeiten ($\sim 40\%$) eher zur Ausbildung hexagonaler Mesophasen führt, wie für Silicafilme berichtet wurde, die mit CTAB als Templat hergestellt wurden.^[96, 170] Der Porendurchmesser von 10 mol%igem BPSi-Filmen erscheint etwas kleiner als der von mesoporenen 10 mol%igem NH_2Si -Filmen zu sein. Der Mesoporendurchmesser für BPSi-Filme (10 mol%) beträgt, wie durch TEM-Messungen bestätigt wird, $5,9\text{ nm} (\pm 0,6\text{ nm})$ mit einem Porenabstand von $2,3\text{ nm} (\pm 0,8\text{ nm})$. Für die BPSi-Filme des nächst höheren BPSilan-Precursoranteils von 15 mol% ist keine eindeutige Porenstruktur in der TEM-Abbildung 32 f) zu erkennen. Dies deutet auf ein Problem des Einbaus hydrophober Gruppen zu großen Anteilen in die hydrophile Porenwand, während des Cokondensationsprozesses.^[32] Anbei soll erwähnt werden, dass von Andrieu-Brunsen *et al.*^[57] für 20 mol%ige NH_2Si -Filme in 2D-SAXS-Messungen eine kubische Mesostruktur beobachtet wurde.

Tabelle 1: Porendurchmesser und Porenabstände aus TEM-Messungen.

Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen (TEM) wurden von Ulrike Kunz (Forschungsgruppe für Physikalische Metallkunde/ Fachbereich für Materialwissenschaften/ Prof. Dr.-Ing. Karsten Durst und Prof. Dr.-Ing. Clemens Müller/ TU Darmstadt) durchgeführt. Diese Daten wurden in Langmuir^[38] publiziert. Copyright ACS.

Probe	Porendurchmesser (nm)	Längerer Porenabstand (nm)	Kürzerer Porenabstand (nm)
10 mol% NH ₂ Si	5,9 (±0,8)	3,9 (±0,7)	1,6 (±0,5)
15 mol% NH ₂ Si	7,3 (±0,8)	2,8 (±0,9)	2,2 (±0,5)
20 mol% NH ₂ Si	7,8 (±1,1)	2,5 (±1,3)	3,0 (±0,9)
25 mol% NH ₂ Si	8,9 (±0,8)	2,3 (±1,1)	2,1 (±0,6)
10 mol% BPSi	5,9 (±0,6)	-	2,3 (±0,8)

Die weitere strukturelle Charakterisierung der BPSi- und NH₂Si-Filme wurde über Röntgenreflektometrie (XRR) von Haiko Didzoleit (Prof. Dr. Bernd Stühn / Festkörperphysik / TU Darmstadt) durchgeführt. Die XRR-Ergebnisse werden für die BPSi- und NH₂Si-Filme in Abbildung 33 a) bis d) gezeigt. Die Reflektivität zeigt dabei Kiessing-Oszillationen (Abbildung 33 a) und b)), die eine Gesamtschichtdickenbestimmung erlaubt, welche von 150 nm bis 250 nm reicht (Tabelle 2). Die berechneten Schichtdicken sind in Tabelle 2 vergleichend mit den Schichtdicken aus ellipsometrischen Messungen dargestellt.

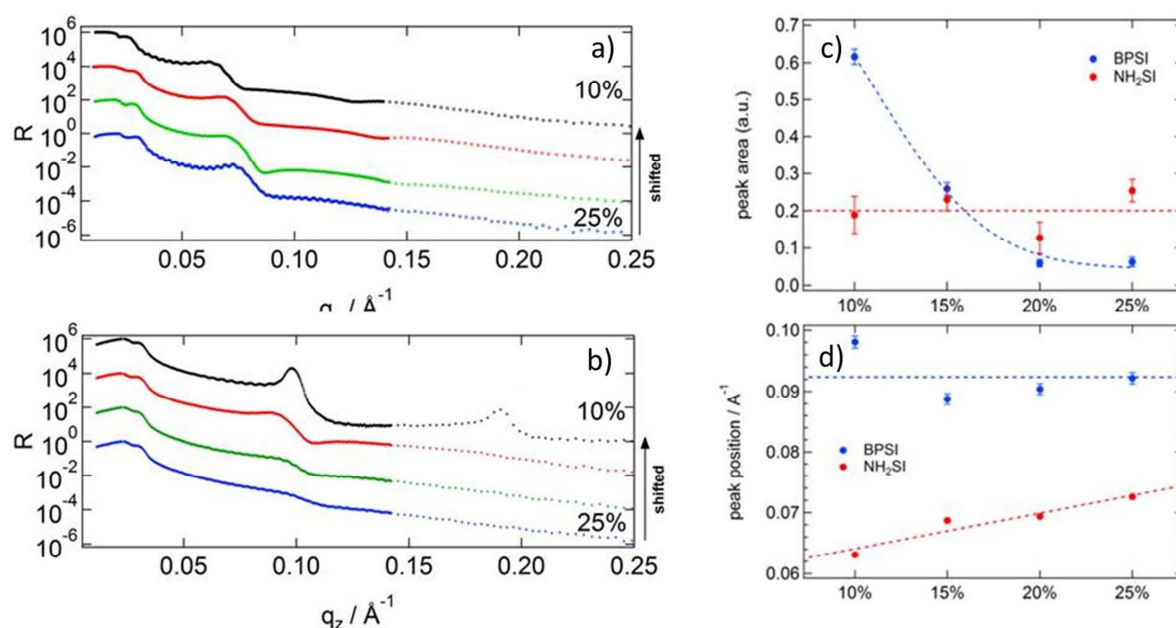


Abbildung 33: Gerichtete Reflektivität von a) NH₂Si-Filmen (10 mol%–25 mol%) und b) BPSi-Filmen (10 mol%–25 mol%) c) zeigt die Intensität der Bragg-Reflexion und d) die Bragg-Peak-Position für beide Serien. Röntgenreflektometriemessungen (XRR) wurden von Haiko Didzoleit (Prof. Dr. Bernd Stühn / Festkörperphysik / TU Darmstadt) durchgeführt. Diese Daten wurden in Langmuir^[38] publiziert. Copyright ACS.

Anzumerken ist, dass in der Ellipsometrie ein kleiner Punktausschnitt der Probe mit einem Durchmesser von 0,1–1,1 mm vermessen wird, während in XRR-Messungen ein mit Röntgenstrahlen belichteter Bereich von mehreren Quadratzentimetern untersucht wird.

Die Schichtdickenunterschiede, die aus den XRR- und Ellipsometrie-Ergebnissen hervorgehen, können deshalb von der Heterogenität der Proben herrühren. Generell kann eine Schichtdickenvariation über den gesamten Film entlang der Tauchbeschichtungsrichtung von 10–30 nm durch die Probenpräparation beobachtet werden. Bei niedrigem q_z (siehe Kapitel 8.2.10.) in Abbildung 33 a) und b) markieren zwei Schritte der detektieren Reflektivität die Winkel für Totalreflektion an Film und Substrat. Diese entsprechen der bekannten Elektronendichte auf dem Substrat (SiO_2 , 670 e/nm^3) und der mesoporösen Schicht. Im Fall von NH_2Si -Filme finden wir 330 und 400 e/nm^3 für BPSi-Filme als Elektronendichte. Die am meisten hervorstechende Eigenschaft der Reflektivitätsprofile (Abbildung 33 a) und b)) ist die Existenz von ein oder zwei Signalen mit einer Intensität, die stark vom verwendeten Sol-Gel-Precursorgehalt (APTES/BP-Silan (3)) abhängen. Diese Signale entstehen durch Interferenzen, die aus dem internen Multischichtaufbau der Filmstruktur resultiert. Unter der Annahme von Schichten mit einer Elektronendichtedifferenz $\Delta\rho$, kann das Verhältnis der experimentellen Reflektivität R und der Fresnel-Reflektivität vom Substrat gezeigt werden, um Bragg-Peaks an den Positionen $q_{z,n} = 2\pi/dl$ aufzuzeigen. Im zuletzt genannten mathematischen Ausdruck stellt dl die Schichtdicke der Schichten dar. Die Intensität der resultierenden Bragg-Peaks ist proportional zur Elektronendichtedifferenz $\Delta\rho^2$.^[171] In der Tat gibt es für beide Serien (BPSi- und NH_2Si -Serie) ein Signal ($\sim 0,1 q_z$) zu beobachten, das leicht mit steigendem APTES- bzw. BP-Silan-Gehalt (3) zu höheren Werten von q_z verschoben ist. Das bedeutet eine Abnahme der Schichtdicke mit zunehmendem Organosilan-Precursorgehalt. Die Ursache dafür könnte eine zunehmende Hinderung der Mizellbildung/-organisation durch Wechselwirkung der unpolaren BP-Silanmoleküle mit den Templatmolekülen (Pluronic F127[®]) sein. Die Werte der Schichtdicken werden in Tabelle 3 aufgeführt. Die gesamten mesoporösen BPSi- bzw. NH_2Si -Filme bestehen aus 19–31 Schichten. Die Variation der Intensitäten ist für NH_2Si -Filme und BPSi-Filme klar unterschiedlich (siehe Abbildung 33 c)). Während die Intensität für alle Aminosilicafilmtypen (10–25 mol%) einheitlich bleibt, nimmt diese für die BPSi-Filme mit steigendem BP-Silan Anteil von 10 mol% auf 25 mol% ab. Unglücklicherweise kann die Bragg-Reflektion 2. Ordnung nicht aus den Reflektivitätswerten ermittelt werden.

Tabelle 2: XRR-Ergebnisse aus den in Abbildung 33 gezeigten Spektren im Vergleich mit Ellipsometriedaten. Röntgenreflektometriemessungen (XRR) wurden von Haiko Didzoleit (Prof. Dr. Bernd Stühn / Festkörperphysik / TU Darmstadt) durchgeführt. Diese Daten wurden in Langmuir^[38] publiziert. Copyright ACS.

Gesamt- schichtdicke (Ellipsometrie) / nm	Gesamt- schichtdicke (XRR) / nm	Schichtdicke einer Schicht (XRR) / nm	Anzahl der Schichten (XRR)	Probe
168	187,8	9,7	19	NH ₂ Si 10 mol%
183	192,8	9,1	21	NH ₂ Si 15 mol%
214	251,3	8,9	28	NH ₂ Si 20 mol%
214	206,4	8,6	24	NH ₂ Si 25 mol%
150	153,4	6,4	24	BPSi 10 mol%
175	179,4	7,0	26	BPSi 15 mol%
175	181,9	6,6	28	BPSi 20 mol%
184	188,2	6,3	31	BPSi 25 mol%

Daher war es nicht möglich, Informationen über die Struktur der Schichten zu bekommen. Nimmt man an, dass die einzelnen Schichten aus entweder sphärischen Poren oder miteinander verbundenen Tunneln bestehen, nähern sich diese Eigenschaften für einen wachsenden BP-Silan-Anteil immer weiter einander an. Diese Beobachtung ist ebenfalls konsistent mit den TEM-Ergebnissen, die keine geordneten mesoporösen Strukturen für BPSi-Filme über 20 mol% Precursorgehalt mehr zeigen.

Das gesamte Porenvolumen von mesoporösen Filmen wurde über ellipsometrische Daten mithilfe der „*effective medium theory*“ unter Verwendung der ermittelten Brechungsindizes abgeschätzt (Kapitel 3.5.).^[149] Unter Annahme eines Zweikomponentensystems bestehend aus Silicawänden mit einem Brechungsindex von 1,458 und Poren (Luft) mit einem Brechungsindex von 1, kann das Verhältnis von Poren zu Silicaporenwänden aus den gemessenen Brechungsindizes berechnet werden. Es ist wichtig anzumerken, dass alle Ellipsometriemessungen unter Umgebungsbedingungen durchgeführt wurden und nicht unter kontrollierten Bedingungen bei einer Luftfeuchtigkeit von 0 %. Somit könnte die tatsächliche Porosität der Proben möglicherweise etwas größer ausfallen. Für kalzinierte mesoporöse Silicafilme unter Verwendung desselben Templatmoleküls, findet eine Wasseradsorption hauptsächlich bei Luftfeuchtigkeiten größer 50 % statt, was zu einer Zunahme der gemessenen Brechungsindizes innerhalb eines kleinen Luftfeuchtigkeitsbereichs führt.

Basierend auf früheren Daten war die Änderung der Brechungsindizes von kalziniertem mesoporösem Silica bei Luftfeuchtigkeiten zwischen 0 % und 50 % unterhalb 10 %.^[160] Führt man in eine ursprünglich nur TEOS-Precursor enthaltende Sol-Lösung, für kalziniertes Silica, 10 mol% BP-Silan oder APTES hinzu, so reduziert sich die Porosität des daraus resultierenden mesoporösen Films. Für NH₂Si-modifizierte Filme reduziert sich die Porosität von ~40 % für 0 mol% APTES auf 19 % für 15–25 mol% APTES unter unseren Messbedingungen. Für NH₂Si-Filme mit einem Stoffmengenanteil von 20 mol% APTES wird in der Literatur von Porositäten von 25–40 %, Porengrößen von ~8 nm und durchschnittlichen Porenhalsdurchmessern von ~3 nm bei einer Luftfeuchtigkeit von 0 % berichtet.^[47] Passend zu den TEM und XRR-Daten, hängt die Porengröße von der Porenhöhe (Multilayer im XRR gesehen) ab. Die höhere gemessene Porosität in der Literatur könnte an unseren Messbedingungen bei höheren Luftfeuchtigkeiten liegen.^[43, 160] Für BPSi-Filme wurde eine Porosität von 21 % bestimmt mit den Precursor-Prozentsatz von 10 mol% BP-Silan, was vergleichbar mit der Porosität für mesoporöse NH₂Si-Filme ist. Für eine Zunahme des BP-Silan-Gehalts auf 15 mol% verringert sich die Porosität auf 9 % und für 20 mol%, als auch 25 mol% auf 0 %. Diese Ergebnisse sind konsistent mit den TEM-Messungen (Abbildung 32), als auch mit den XRR-Messungen, basierend auf der Interpretation des Bragg-Peaks (Abbildung 33).

Zur Oberflächenabbildung wurde ein frequenzmodulierte Rasterkraftmikroskop^[172] (FM-AFM) im konstanten Anregungsmodus verwendet. Dies ist eine Technik, die sehr sensitiv gegenüber kleinen topographischen Veränderungen ist.^[173] In Abbildung 34 sind FM-AFM-Topographien dargestellt. Die gezeigten Ergebnisse bekräftigen, dass a) mesoporöse kalzinierte Silicafilme, als auch mesoporöse NH₂Si-Filme (Abbildung 34 c)) und mesoporöse BPSi-Filme (Abbildung 34 b)) sehr glatte Oberflächen haben. Der mittlere quadratische Mittelwert (*root mean square*: RMS) der Rauigkeit ist kleiner als $R_q = 0,3$ nm. Die Querschnitte in der unteren Reihe von Abbildung 34 repräsentieren typische Oberflächenprofile. Auf den Querschnittsprofilen wurde der minimale Abstand von zwei benachbarten Poren abgeschätzt mit $d = 14, 10$ und 9 nm für NH₂Si-, BPSi- und kalzinierte Silica-Filme ohne organische Funktionalitäten. Feine Unterschiede in der Morphologie zwischen den Proben waren dabei sichtbar. Die mesoporösen kalzinierten Silicafilme besitzen in den topographischen AFM-Messungen von allen die feinste Oberflächenmorphologie, gefolgt von BPSi (10 mol%), als auch NH₂Si (20 mol%), welches eine unschärfere Morphologie aufzeigte, im Hinblick auf die Porenverteilung (Abbildung 34). Diese Ergebnisse unterstützen die Messdaten aus TEM (siehe Tabelle 2, Abbildung 32), passen allerdings nicht exakt auf die Werte der Porenabstände. Es ist schwierig die exakte Porengröße aus AFM-Abbildungen zu bestimmen, da es zu einer geometrischen Verfälschung der Morphologie aufgrund der Cantilever-Spitzenform/-

bewegung kommen kann. Die endlichen geometrischen Abmessungen der AFM-Spitze führen zu einer Streckung und Beeinträchtigung der Oberflächendetails in der resultierenden Abbildung.^[143] Da Poren, die kleiner als das AFM-Spitzenende sind, nicht aufgelöst werden können, führt dies zu einer Überschätzung der Porenabstände, die aus den TEM-Messungen hervorgehen (Tabelle 2). Die AFM-Messungen wurden in Kooperation mit Dr. Christian Dietz (Prof. Dr. Robert Stark / TU Darmstadt) durchgeführt.

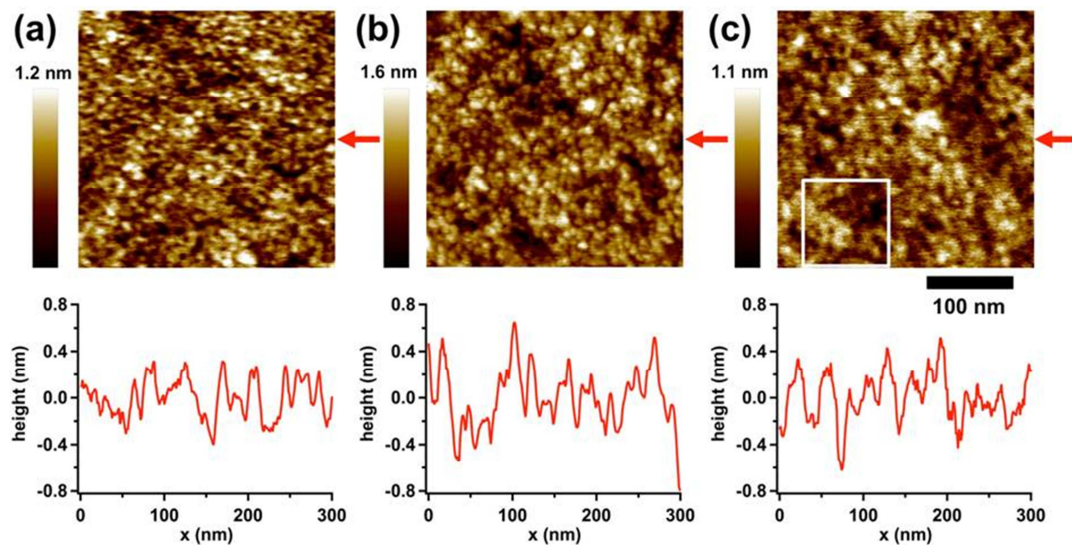


Abbildung 34: FM-AFM Topographie ($300 \times 300 \text{ nm}^2$) von mesoporösen Silicafilmen. (a) mesoporöses Silica (verwendetes Templat Pluronic F127[®]). Rauigkeit (RMS): $Rq = 240 \text{ pm}$. (b) mesoporöses BPSi. $Rq = 300 \text{ pm}$. (c) mesoporöses NH₂Si. $Rq = 220 \text{ pm}$. Die AFM-Messungen wurden in Kooperation mit Dr. Christian Dietz (Prof. Dr. Robert Stark / TU Darmstadt) durchgeführt. Diese Daten wurden in Langmuir^[38] publiziert. Copyright ACS.

Abbildung 35 a) zeigt die Vergrößerung einer Region von Abbildung 34 c) auf einem NH₂Si-Film, die interessante Indizien zur Anwesenheit von Mesoporen an der Filmoberfläche liefert.

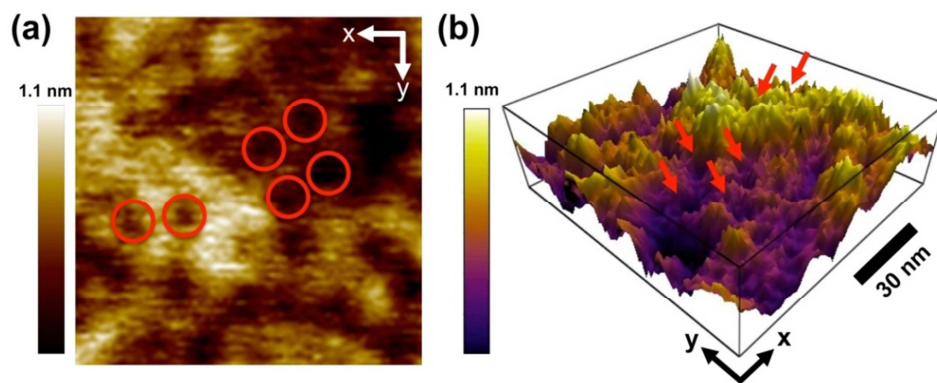


Abbildung 35: AFM-Topographie eines mesoporösen Aminosilicafilms (20 mol%) mit einem FM-AFM gemessen. Bildgröße: (100 x 100) nm². Die AFM-Messungen wurden in Kooperation mit Dr. Christian Dietz (Prof. Dr. Robert Stark / TU Darmstadt) durchgeführt. Diese Daten wurden in Langmuir^[38] publiziert. Copyright ACS.

In der dreidimensionalen Darstellung (Abbildung 35 b)) können einzelne Mesoporen identifiziert werden (rot eingekreist). Allerdings sind die porösen Strukturen zu klein, als dass die gesamte Ordnung aufgelöst werden könnte.

Zudem werden in Abbildung 36 noch die Kontaktwinkelmessergebnisse gezeigt. Hier sieht man eine leichte Zunahme des Kontaktwinkels mit steigendem Anteil der hydrophoberen organischen Precursorfunktionen verglichen mit unfunktionalisiertem mesoporösem Silica (Kontaktwinkel < 20°). Für die mesoporösen BPSi-Filme (10–25 mol% BP-Silan-Gehalt (**3**)) ist generell ein höherer Kontaktwinkel zu beobachten, als für NH₂Si-Film (25 mol% APTES-Gehalt) mit einem Kontaktwinkel von 40° ± 2°. Diese Beobachtung ist auf dem deutlich hydrophoberen Charakter der Benzophenoneinheiten der BPSi-Filme respspektive den hydrophileren Aminopropyleinheiten der NH₂Si-Filme zurückzuführen. Dass man bei gleich hohem Precursoranteilen bei 25 mol% BPSi und 25 mol% NH₂Si eine Kontaktwinkeldifferenz von 22–15 ° erzielt ist auch ein Hinweis auf die höhere Porosität der 25 mol% NH₂Si-Filme.

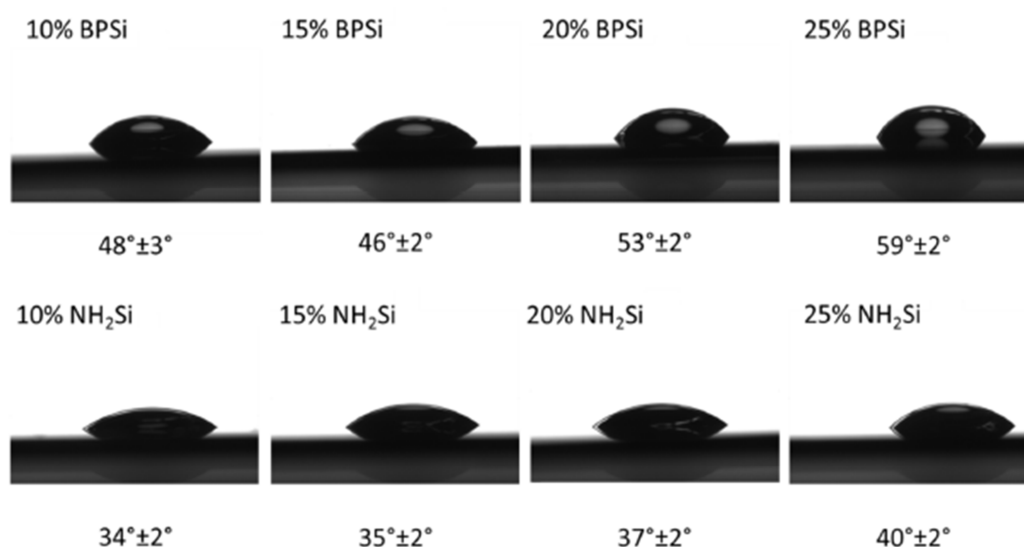


Abbildung 36: Statische Kontaktwinkelmessungen an mesoporösen BPSi- (10–25 mol%) und NH₂Si-Filmen (10–25 mol%) mit Wassertropfen eines Volumens von 4 μ L. Die Mittelwerte und Fehler werden aus jeweils 5 Messpunkten pro Substrat ermittelt. Diese Daten wurden in Langmuir^[38] publiziert. Copyright ACS.

Bei identischen Porositätswerten und vergleichbaren Oberflächenrauigkeitswerten/-strukturen wäre bei molekularen Schaltprozessen auf Oberflächen, ohne eine Änderung der molekularen Anteile verschiedener Funktionen, lediglich eine Kontaktwinkeländerung von maximal 10–15 ° zu erwarten, wie von Rühle *et al.*^[174] bereits für Kontaktwinkelmessungen bei Photoschaltung von Azobenzol-funktionalisierten Silizium-Nanograss-Oberflächen beschrieben wurde. Die Kontaktwinkelfehler in Abbildung 36 werden basierend auf fünf verschiedenen Messpunkten auf demselben Substrat berechnet.

4.3. Cyclovoltammetrische Untersuchungen zur Modulation ionischer Permselectivität in mesoporösen NH₂Si- und BPSi-Filmen

Die ionische Permselectivität von cokondensierten mesoporösen Filmen wurde in Gegenwart der Testmoleküle $[\text{Fe}^{\text{+III/+II}}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ und $[\text{Ru}^{\text{+III/+II}}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ elektrochemisch untersucht. Die redoxaktiven Testmoleküle wurden dabei über Cyclovoltammetrie an einer elektrisch leitfähigen ITO-Substratelektrode nach Diffusion durch die mesoporösen Filme, die auf dem ITO beschichteten Galssubstrat abgeschieden wurden (Vgl. Kapitel 3.6.), detektiert.^[155-156] Porosität, Hydrophilie, nanoporöse Struktur und die Wandladung fungieren als chemische und strukturelle Parameter, die für eine geförderte oder gehinderte Diffusion der ionischen Redoxmoleküle von der Grenzschicht (mesoporöser Film/Lösung) bis hin zur ITO-Elektrodenoberfläche verantwortlich sind (Kapitel 3.6.).^[155-156] Durch die Variation des *pH*-Werts in der Messlösung werden unterschiedliche elektrostatische Bedingungen in den

Mesoporen des Films geschaffen. In der Literatur gibt es mittlerweile viele Beispiele zu Permselectivitätsschaltung in mesoporösen Filmen.^[16, 19, 65, 156, 159-160, 175] In den pH -Wert-Bereichen, in denen die mesoporöse Matrix keine Oberflächenladungen zeigt $pH \leq 3$, wird die ionische Permselectivität somit nur durch die Porengröße, Porenstruktur und die Benetzungseigenschaften der Porenwände bestimmt. Wenn der pH -Bereich nun in einen Bereich verschoben wird, in dem der mesoporöse Film Oberflächenladungen aufweist $pH \geq 4,5$, so müssen elektrostatische Wechselwirkungen und damit die Debye-Screening-Länge und Porengröße in Betracht gezogen werden. Im Fall von BPSi-Filmen (Abbildung 37 a)) tragen lediglich die Silanol-Gruppen des Silicanetzwerks zur Generierung von Ladung auf den Mesoporenwänden bei.

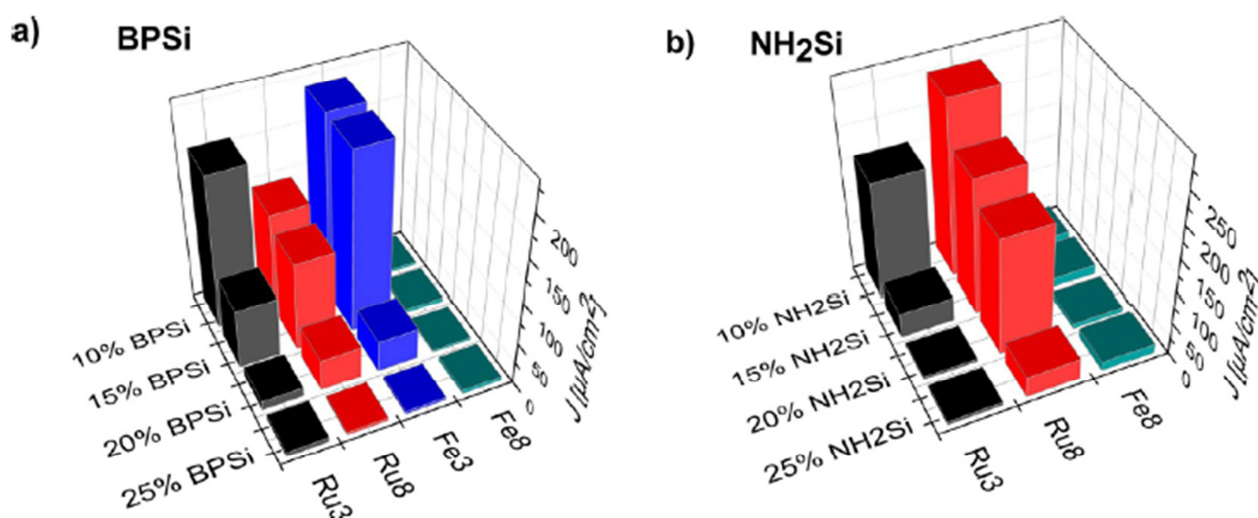


Abbildung 37: a) und b) zeigen die maximale Stromdichte, die aus den jeweiligen Cyclovoltammogrammen ermittelt wurde. Hierbei wurden bei a) BPSi und b) NH₂Si jeweils die Redox-Testmoleküle $[Ru^{+III/+II}(NH_3)_6]^{3+/2+}$ bei $pH < 3$ und $pH > 8$, als auch $[Fe^{+III/+II}(CN)_6]^{3-/4-}$ bei selbigen pH -Werten dargestellt. Diese Daten wurden in Langmuir^[38] publiziert. Copyright ACS.

Aufgrund dieser Begebenheit erwartet man für Lösungen $pH \leq 3$ eine neutrale Porenwand, weshalb in diesem Fall die Permselectivität hauptsächlich von der Porosität und der Benetzbarkeit abhängt (Kapitel 3.6.). Für basischere pH -Werte in Lösung ($pH \geq 4,5$)^[57, 65] wird die Mesoporenwand negativ geladen, wegen der vorliegenden Silanolat-Gruppen. Diese Silanolat-Funktionen hindern die $[Fe^{+III/+II}(CN)_6]^{3-/4-}$ -Testmoleküle durch elektrostatische Abstoßung in Kombination mit dem geringen Porendurchmesser daran in die Poren einzudiffundieren. Für $[Ru^{+III/+II}(NH_3)_6]^{3+/2+}$ -Testmoleküle ist hingegen eine Aufkonzentration (Kapitel 3.6.) in den Mesoporen zu beobachten (Abbildung 37 und 38).

Dasselbe Verhalten wurde von Fattakhova-Rohlfing *et al.*^[155] für CV-Messungen von mit APTES-silylierten mesoporösen Silicafilmen verwendet, die bei $\text{pH} \geq 6,5$ 3–6mal so starke Maximalströme zeigten, als Messungen für die unfunktionalisierte ITO-Elektrode (Vgl. Kapitel 3.6.). In Abbildung 37 a) werden die gemessenen maximalen Stromdichten, nach Ablesung aus den Einzelcyclovoltammogrammen, für BPSi-Filme (10–25 mol%) bei $\text{pH} \leq 3$ und $\text{pH} \geq 8$ für $[\text{Fe}^{+\text{III}/+\text{II}}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ und $[\text{Ru}^{+\text{III}/+\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ dargestellt. In Abbildung 38 werden die Originalcyclovoltammogramme zusammengefasst. Die abnehmende Spitzenstromdichte (j_p) für $[\text{Ru}^{+\text{III}/+\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ bei saurem pH -Wert (hier $\text{pH} < 3$) (Abbildung 38 a), schwarz), spiegelt die abnehmende Porosität mit zunehmendem BP-Silan-Precursorgehalt wieder, die über TEM, XRR und Ellipsometrie bestätigt wurde (Abbildungen 32, 33, 110 (Kapitel 10.5.)). Die Porenzugänglichkeit reicht von offenen Poren mit einer Spitzenstromdichte vergleichbar zu der von unmodifiziertem mesoporösem Silica^[160] bis zu einem dichten Film Poren ohne messbaren Porenzugänglichkeit für 25 mol% BPSi-Filme. Dabei verringert sich j_p von $180 \mu\text{Acm}^{-2}$ für 10 mol% BPSi-Filme auf $70 \mu\text{Acm}^{-2}$ für 15 mol% BPSi-Filme, während die Porosität von 21 % auf 9 % abnimmt. Für einen BP-Silan Anteil von 25 mol% wurde keine Porosität detektiert und gleichzeitig keine Diffusion der Redoxtestmoleküle durch die Membran, unabhängig vom pH -Wert und dem eingesetzten Testmolekül.

Bei einer Erhöhung des pH -Wertes auf $\text{pH} \geq 8$, führen die deprotonierten Silanolat-Gruppen zu einer negativ geladenen Mesoporenwand. Dabei resultieren die negativen Ladungen in einer durch elektrostatische Anziehung hervorgerufenen Aufkonzentration (Kapitel 3.6.) der $[\text{Ru}^{+\text{III}/+\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ -Testmoleküle und damit in einem größeren Spitzenstrom (Abbildung 38 und Abbildung 37).

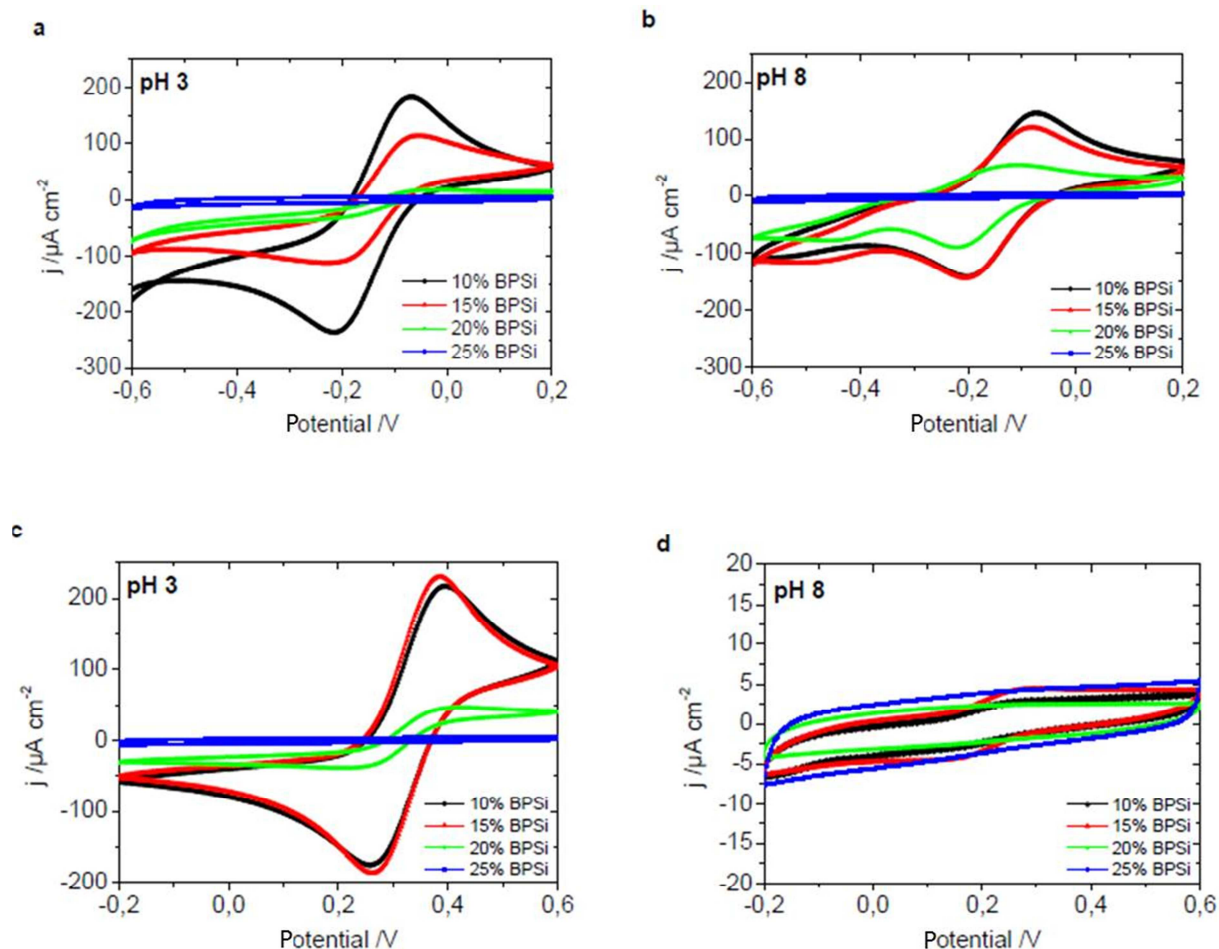


Abbildung 38: Cyclovoltammogramme von mesoporösen BPSi-Filmen mit dem Redoxmolekül $[\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ bei $\text{pH} \leq 3$ a) und $\text{pH} \geq 8$ b) und dem Redoxmolekül $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ bei $\text{pH} \leq 3$ c) und $\text{pH} \geq 8$ d). Die BPSi-Filme sind für den BP-Silan-Stoffmengenanteil 10 mol% in schwarz, 15 mol% in rot, 20 mol% in grün und für 25 mol% in blau dargestellt. Diese Daten wurden in Langmuir^[38] publiziert. Copyright ACS.

Die bemerkenswerteste Zunahme in der Mesoporenzugänglichkeit verglichen mit $\text{pH} \leq 3$ ist für 20 mol%ige BPSi-Filme (keine detektierbare Porosität) bei $\text{pH} \geq 8$ zu beobachten. Dies deutet auf eine Aufkonzentration der entgegengesetzt geladene Testmoleküle und Oberflächenladungen der Mesoporenwände hin und zeigt den Effekt attraktiver Kräfte, insbesondere im Fall niedriger Porositäten oder sehr kleinen zugänglichen Poren. Die gemessene maximale Stromdichte (j_p) wird weiterhin durch die abnehmende Porosität mit zunehmendem BP-Silan Anteil bestimmt. Betrachtet man die Porenzugänglichkeit für das negativ geladene Testmolekül $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, so spiegelt das Verhalten bei $\text{pH} \leq 3$ (Abbildung 38 c)) die Porosität wieder, wie es auch für das $[\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ -Testmolekül beobachtet wurde (Abbildung 38 a)), jedoch ohne signifikanten Unterschied zwischen 10 mol% und 15 mol% BPSi-Filmen. Verringert man die Azidität auf $\text{pH} \geq 8$, so

schließen sich die Poren elektrostatisch durch deprotonierte Silanolat-Gruppen, wodurch kein $[\text{Fe}^{+III/+II}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ zur ITO-Elektrode gelangt (Abbildung 38 d)).

Für mesoporöse NH_2Si -Filme (Abbildung 39 a), Abbildung 37 b) Abbildung 26) ist die Ladungssituation des Films unterschiedlich zu mesoporösen BPSi Filmen, weil die Aminogruppen auf der Oberfläche bei saurem pH protoniert vorliegen. Dadurch wird für einen sauren pH -Wert ($\text{pH} \leq 3$) eine elektrostatische Abstoßung von positiv geladenen Testmolekülen erwartet, sobald die Anzahl protonierter Aminogruppen eine ausreichend hohe Konzentration erreicht. Die ist für 20 mol% und 25 mol% NH_2Si der Fall (grüner und blauer Graph, Abbildung 39 a)).

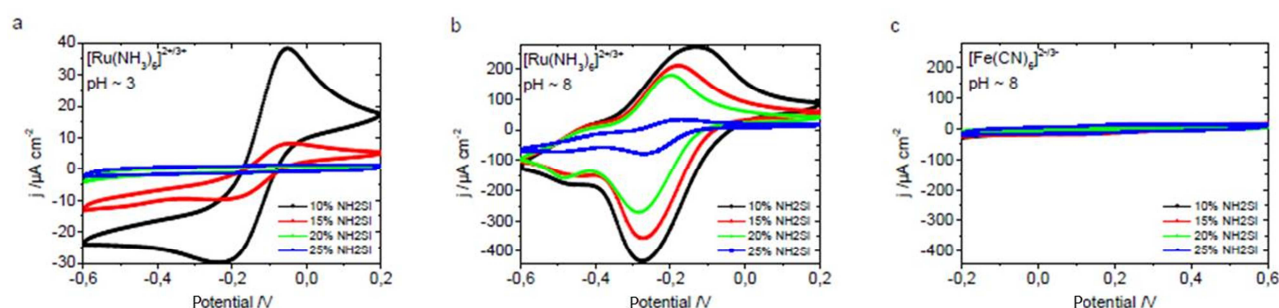


Abbildung 39: Cyclovoltammogramme von mesoporösen NH_2Si -Filmen mit dem Redoxtestmolekül $[\text{Ru}^{+III/+II}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ bei $\text{pH} \sim 3$ a) und $\text{pH} \sim 8$ b) und dem Redoxtestmolekül $[\text{Fe}^{+III/+II}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ bei $\text{pH} \sim 8$ c). Die NH_2Si -Filme sind für das APTES-Stoffmengenanteil 10 mol% in schwarz, 15 mol% in rot, 20 mol% in grün und für 25 mol% in blau dargestellt. Diese Daten wurden in Langmuir^[38] publiziert. Copyright ACS.

Zusätzlich muss man die pH -abhängigen Wechselwirkung zwischen der protonierten Aminogruppe und den oberflächengebundenen Silanolgruppen berücksichtigen.^[43, 176] Bei $\text{pH} \leq 3$ wurde eine abnehmende Spitzenstromdichte für das $[\text{Ru}^{+III/+II}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ -Testmolekül mit zunehmendem APTES-Gehalt detektiert (Abbildung 39 a)). Diese Beobachtung deutet auf eine zunehmende Anzahl von Aminogruppen an der Mesoporenwand hin, die protoniert werden und somit zu einer repulsiven Wechselwirkung mit dem $[\text{Ru}^{+III/+II}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ führen können. Diese Beobachtung einer Zunahme von oberflächengebundenen Aminogruppen mit steigender APTES-Konzentration in der Sol-Gel-Precursormischung ist konsistent mit den Beobachtungen aus XPS-Experimenten (Kapitel 4.1.). Da die Porosität (Abbildung 32) und die Benetzbarkeit der NH_2Si -Filme, entsprechend der Ellipsometriedaten (Abbildung 109 (Kapitel 10.5.)) und der Kontaktwinkelmessdaten (Abbildung 36) identisch sind, ist die Variation in der Spitzenstromdichte (j_p) wahrscheinlich auf die Änderung elektrostatischer Wechselwirkungen zurückzuführen. Innerhalb unserer experimentellen Bedingungen mit 100

mM monovalenter wässriger KCl-Lösung als (Leitelektrolyt) und darin enthaltenen Testmolekülen (1 mM), ergibt sich daraus eine Debye-Screening-Länge von ungefähr 1 nm. Dieser Wert ist kleiner als der Porendurchmesser, jedoch in der Größenordnung der Porenverbindungs-durchmesser (Verbindung zwischen zwei Poren). Zusammenfassend ist ein APTES-Anteil von 20 mol% ausreichend, um eine vollständige elektrostatische Blockierung der Poren bei saurem pH -Wert in Anwesenheit von 100 mM KCl zu erreichen. Unter der Zunahme des pH -Wertes auf $pH \geq 8$, liegen die Aminogruppen deprotoniert vor (neutral), während die oberflächlich zugänglichen Silanol-Gruppen deprotoniert sind. Daher ergibt sich eine Aufkonzentration des positiv geladenen $[Ru^{+III/+II}(NH_3)_6]^{3+/2+}$ -Redoxmoleküls (Abbildung 39 b)) in den Mesoporen, wobei sich die untersuchte Spitzenstromdichte für alle Proben vergrößert und verbreitert - verglichen mit $pH \leq 3$. Der detektierte Maximalstrom nimmt dabei etwas mit zunehmendem APTES-Anteil ab, was auf eine reduzierte Anzahl von Silanolgruppen und kleinen strukturellen Veränderungen hindeuten kann. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Aufkonzentration (Kapitel 3.6.) und die elektrostatischen Wechselwirkungen die bestimmenden Komponenten in der Kontrolle der Porenzugänglichkeit für diese NH_2Si -Filme sind. Alle NH_2Si -Filme zeigen zugängliche Poren für $[Ru^{+III/+II}(NH_3)_6]^{3+/2+}$ für $pH \geq 8$ mit größerer Spitzenstromdichte (j_p) verglichen mit $[Ru^{+III/+II}(NH_3)_6]^{3+/2+}$ für $pH \leq 3$. Aus demselben Grund ist die Porenzugänglichkeit für das negativ geladene $[Fe^{+III/+II}(CN)_6]^{3-/4-}$ bei $pH \geq 8$ stark gehindert, was zeigt, dass für alle APTES-Stoffmengenverhältnisse bis zu 25 mol% ausreichend deprotonierte Silanol-Gruppen in den Mesoporen vorhanden sind, um die ionische Porenzugänglichkeit zu blockieren.

4.4. UATR-IR Studie zu pH-abhängigen Änderungen der Funktionen in mesoporösen NH₂Si-Filmen

Wie bereits in Kapitel 4.1. erwähnt zeigen die UATR-Spektren von mesoporösen NH₂Si-Filmen mit variiertter Funktionsdichte von 10–25 mol% die charakteristischen Schwingungsbanden für diesen Silicamembrantyp.^[38, 43, 177-178] Auf Basis der Studie^[47] war nun die Frage, welche Auswirkung der *pH*-Wert auf die IR-Ergebnisse hat und ob sich daraus Schlüsse auf das Protonierungs-Deprotonierungs-Gleichgewicht von Aminofunktionen an den Porenwänden für die hier verwendeten Filme ziehen lassen.

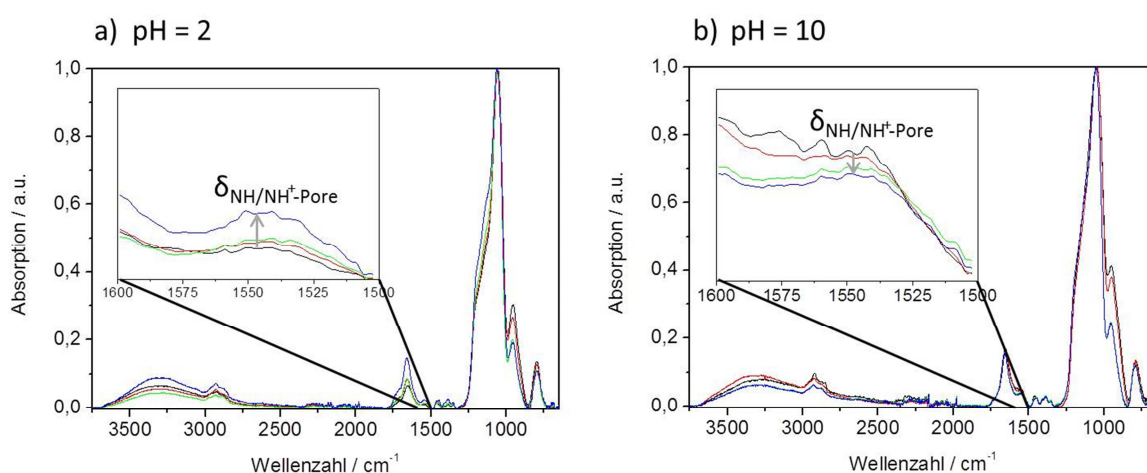


Abbildung 40: *pH*-abhängige UATR-IR-Spektren von NH₂Si-Filmen (10–25 mol%) bei a) *pH* = 2 und b) *pH* = 10 mit Zoom-in für den Bereich 1600–1500 cm⁻¹, um die Entwicklung der NH-Bande bei 1542 cm⁻¹ nachzuverfolgen (NH₂Si 10 mol% schwarz, 15 mol% rot, 20 mol% grün, 25 mol% blau). Die UATR-IR-Spektren wurden auf die asymmetrische Si–O–Si Schwingungsbande bei ~ 1080 cm⁻¹ normiert.

Abbildung 40 zeigt IR-Spektren von NH₂Si-Filmen (10–25 mol%) mit steigender Funktionsdichte für die sauren und basischen *pH*-Werte *pH* = 2 Abbildung 40 a) und *pH* = 10 Abbildung 40 b). In den dargestellten Spektren ist nicht klar zwischen protonierten ((δ_{NH^+} = 1560 cm⁻¹)^[47] und unprotonierten ((δ_{NH} = 1590 cm⁻¹)^[47] Aminogruppen an der Mesoporenwand zu unterscheiden. Das liegt wahrscheinlich an der Überlappung mit der OH-Bande bei 1650 cm⁻¹, die aus adsorbiertem Wasser hervorgeht.^[47] Wenn Aminosilicafilme unter bestimmten *pH*-Bedingungen inkubiert werden, so verändert sich der NH/NH⁺-Absorptionsbande in ihrer Intensität. Dies deutet auf eine Säure-Base-Reaktion hin. Die Intensitätsveränderung der NH-Bande ist in Abbildung 41 gegen die Wellenzahl aufgetragen und gibt interessante Einblicke in die Stärke von *pH*-Effekten. Bei *pH* = 2 repräsentiert die NH-Schwingung bei 1542 cm⁻¹ die Aminofunktion und nimmt proportional mit der APTES-

Precursor-Konzentration aus dem Sol für die einzelnen NH_2Si -Filme zu. So wie in den Kapiteln 4.1. bis 4.4. berichtet vergrößert sich die Zahl reaktiver Aminogruppen mit wachsender APTES-Konzentration und bewegt sich im Bereich von 20 % der eingeführten APTES-Funktionen. Eine verstärkte NH-Schwingungsintensität bei 1542 cm^{-1} würde eine steigende Menge unprotonierter Aminofunktionen im Film bei $\text{pH} = 2$ andeuten. Bei steigendem pH -Wert von 2 auf 10, bleibt bis etwas $\text{pH} = 6$ die Intensität der asymmetrischen NH-Schwingungsbande für eine bestimmte APTES Konzentration konstant (Abbildung 41). Die Zunahme der Intensität der asymmetrischen NH-Schwingungsbande zwischen $\text{pH} = 6$ und $\text{pH} = 10$ zeigt eine zunehmende Menge an deprotonierten Aminogruppen. Dieser Übergang von basischem zu sauren pH -Wert und damit von Amino- zu protonierten Ammoniumgruppen in den Mesoporen findet in basischerem Milieu statt, als er in der Literatur beschrieben wird. Von Calvo *et al.*^[47] wird ein Übergang von Amino- zu protonierten Ammoniumgruppen in Mesoporen bei $\text{pH} = 1\text{--}2$ angegeben. Im Vergleich dazu liegt der pK_s -Wert freier Propylammoniumgruppen bei 10,71.^[47] Diese Beobachtung deutet auf eine Verschiebung des pK_s -Wert von Aminofunktionen in Mesoporen und ein Zusammenwirken von Silanolgruppen und Aminogruppen hin, wie es von Calvo *et al.*^[47] beschrieben wurde.

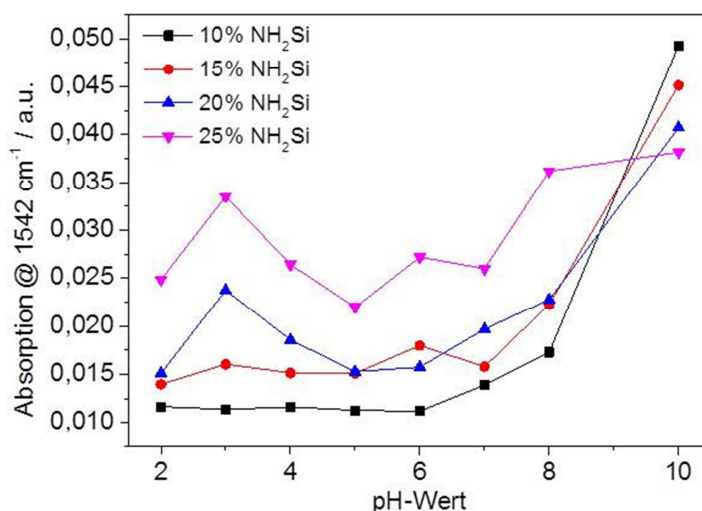


Abbildung 41: Auftragung der Absorptionsintensität der NH-Schwindungsbande bei 1542 cm^{-1} für die NH_2Si -Filme (10–25 mol%) für pH -Werte=2 bis 10.

Interessanterweise nimmt die Veränderung der Absorptionsintensität mit der pH -Verschiebung der NH-Bindung bei 1542 cm^{-1} mit steigender APTES-Konzentration ab und damit mit

steigender Aminogruppenfunktionsdichte. In Anbetracht des literaturbekannten Protonierung-Deprotonierungs-Gleichgewichts für mesoporöse Aminosilicafilme^[47] führt diese Beobachtung zur Annahme der Verschiebung dieses Gleichgewichtes mit zunehmender Aminogruppenkonzentration in den Mesoporen. Die unterschiedliche Änderung des Signals mit dem pH-Wert könnte einem Confinement-Effekt auf das Protonierung-Deprotonierungs-Gleichgewicht entsprechen, was ebenfalls für die Reaktivität und später für die synthetischen vorgenommenen Modifikationen interessant wäre.

5. Einstellung der Polyelektrolytmenge (PMETAC) in mesoporösen Aminosilica- und Benzophenonsilicafilmen über die Initiator-dichte

Die graduelle Einstellung ionischer Permselectivität, Separation oder Aufkonzentration von beispielsweise Nanopartikel-Precursoren für Katalyse verlangt eine präzise Einstellung der Funktionsdichte in Mesoporen. Es gibt in der Literatur bereits einige Beispiele für mesoporöse Polymerhybridfilme mit Porendurchmessern < 14 nm, die den Ausschluss von ähnlich geladenen Ionen ermöglichen, während entgegengesetzt geladene Gegenionen aufkonzentriert werden können.^[2, 21, 58, 64, 90] Bisher wurden allerdings meines Wissens nach vor allem gleichmäßig mit Polymer funktionalisierte poröse Systeme untersucht. Hier sollte eine graduelle Variation der Polymerdichte bzw. der Gesamtpolymermenge in Mesoporen und der daraus resultierenden ionischen Porenzugänglichkeit untersucht werden. Im vorangegangenen Kapitel, wurde die mögliche Strategie zur Kontrolle der Polymerisationsinitiator-dichte an Silicamesoporenwänden über einen Cokondensationsansatz beschrieben (Kapitel 4). Mithilfe dieser Aminogruppen-/Polymerisations-initiatorfunktionen sollte nun die Polymermenge, am Beispiel des starken Polyelektrolyten Poly[2-(methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (PMETAC), über die Initiator-dichte variiert werden. Eine systematische Untersuchung der zeitabhängigen Polymerisation von PMETAC wurde von Andrieu-Brunsen *et al.*^[57] für Benzophenon und AIBN-Initiatorsysteme durchgeführt. Die hier vorliegende Studie zielt auf die Cokondensation von APTES- und BP-Silan (**3**) mit graduell variierten Konzentrationen ab, um dadurch den Einfluss der graduell modulierten Initiator-dichte in den resultierenden Filme auf die PMETAC-Dichte zu untersuchen. Wichtig bei diesem Ansatz ist, dass man durch direkte Cokondensation von BP-Silan (**3**) eine homogene Initiatorverteilung im Film erzielen kann. Die Funktionalisierung mit PMETAC führt dabei zu einer positiven Ladung in den Mesoporen. Somit sollte eine Modulation der ionischen Permselectivität über die Initiator-dichte und die daraus resultierende PMETAC Menge (Ladungsdichte) ermöglicht werden. Die Polymerisationen werden für jede Initiator-dichte zeitabhängig durchgeführt. Somit wird das Zusammenspiel beider Parameter (Polymerisationszeit und Initiator-dichte) untersucht.

Zum Vergleich mit dem direkt co-condensierten Benzophenon wurde an mesoporösem NH_2Si mittels Aktivesterchemie^[179] 4-Carboxybenzophenon (Kapitel 8.5.) nachträglich an die Aminofunktionen an der Mesoporenwand angebunden. Zur radikalischen Polymerisation des Monomers METAC im wässrigen Medium an mesoporösem BPSi und NH_2Si mit daran angebundenem Benzophenonphotoinitiator werden die Filme unter Schutzgasatmosphäre bei $\lambda = 365$ nm für 2 min, 4 min und 8 min (BPSi auch 12 min) belichtet. Unter diesen

Polymerisationsbedingungen, sollten die Mesoporenwände der verwendeten Silicafilme negativ geladen sein, was eine gute Mesoporenzugänglichkeit für METAC als Monomer gewährleisten sollte. Da Benzophenon als Initiator sowohl in den Mesoporen als auch auf der äußeren Filmoberfläche vorhanden ist, findet die Polymerisation von METAC sowohl an der äußeren Filmoberfläche als auch in den Mesoporen statt (Kapitel 3.1). Nach Extraktion der nicht kovalent gebundenen Polyelektrolytketten wurde eine Charakterisierung der PMETAC-funktionalisierten mesoporösen Filme mittels UATR-Spektroskopie, AFM-Kraft-Abstandskurven in Lösung, TEM und Cyclovoltammetrie durchgeführt. In Abbildung 42 ist ein mesoporöser Aminosilicafilm mit Benzophenon nach Polymerisation von PMETAC schematisch dargestellt.

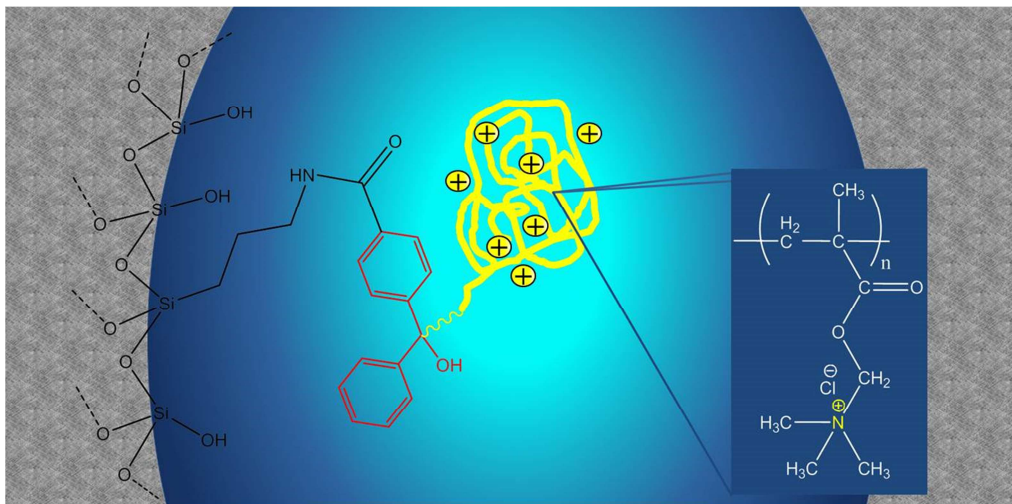


Abbildung 42: Schematische Abbildung einer Aminosilica-Mesopore mit Benzhydrolfunktion nach Photopolymerisation ($\lambda=365$ nm) von 2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchloride (METAC) zu PMETAC (gelbe Polymerkette).

5.1. Funktionelle Charakterisierung

Nach der SI-FRP wurde mittels einer IR-Kalibriergeraden (Abbildung 118) für verschiedene PMETAC/Silica-Mischverhältnisse die Polymermenge über die PMETAC-Carbonylschwingung bei 1727 cm^{-1} relativ zur asymmetrischen Si-O-Si-Schwingungsbande $\sim 966\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 1080\text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Wie in Abbildung 43 a) für NH_2Si -Filme und Abbildung 43 b) für BPSi-Filme bei einer Wellenzahl von 1727 cm^{-1} klar in der Carbonylschwingung von PMETAC zu sehen ist, enthalten sowohl mesoporöse BPSi- als auch NH_2Si Filme eine signifikante Menge des Polyelektrolyten PMETAC.

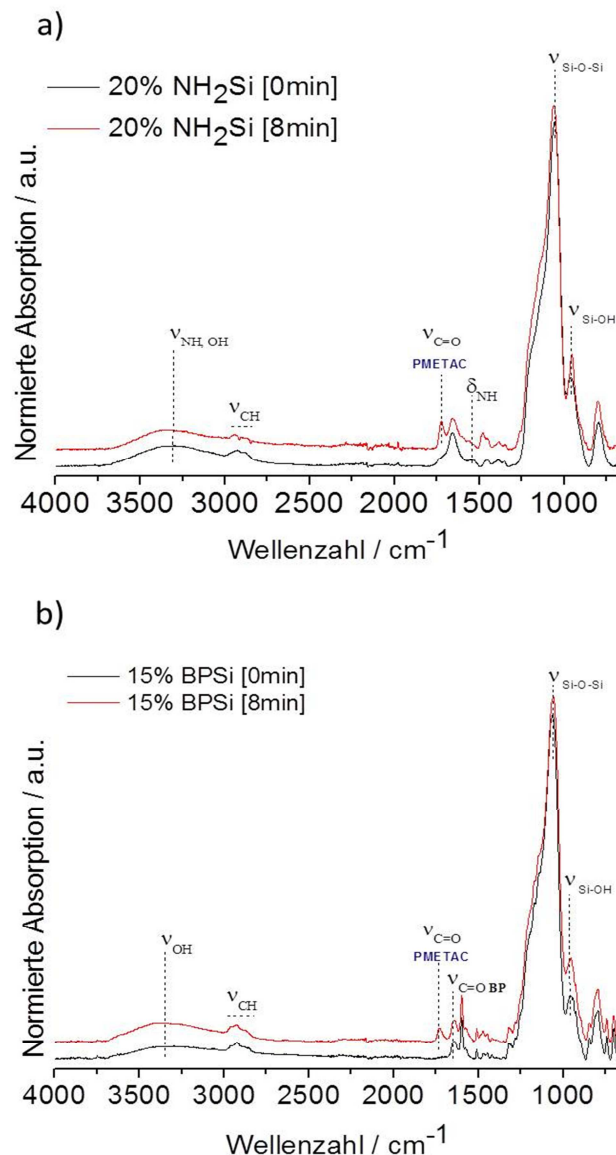


Abbildung 43: UATR-IR-Spektren von a) mesoporösem Aminosilica- und b) mesoporösem Benzophenonsilicafilm bei 0 und 8 min Photopolymerisationszeit von METAC. Die UATR-IR-Spektren wurden auf die asymmetrische Si-O-Si Schwingungsbande bei $\sim 1080\text{ cm}^{-1}$ normiert.

Ferner sind die zur Silica-Matrix zugehörige Si-OH Schwingungsbande bei $\sim 966\text{ cm}^{-1}$ und die asymmetrische Si-O-Si Schwingungsbande bei $\sim 1080\text{ cm}^{-1}$ in den beiden IR-Schaubildern (Abbildung 43 a und b) für alle Proben zu sehen. Für das BPSi ist bei 1650 cm^{-1} klar die Benzophenoncarbonylschwingung zu finden (Abbildung 43 b)). Für die mesoporösen NH_2Si -Filme sieht man die zugehörige Absorptionsbande bei $\delta_{\text{N-H}} \sim 1560\text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 43 a)), was mit literaturbekannten Ergebnissen übereinstimmt.^[43]

Während die qualitative Filmcharakterisierung deutlich die Anwesenheit von PMETAC an mesoporösem Amino- und Benzophenonsilica zeigt, ist die quantitative Auswertung in Abhängigkeit von der Initiator-dichte und Polymerisationszeit in Abbildung 44 zusammengefasst. Es wurde Anhand einer Kalibrationskurve (Abbildung 118) mit PMETAC an mesoporösem Silica aus den Intensitäten der C=O-Banden der PMETAC-Gehalt für jede Probe eines bestimmten Benzophenongehalts und Polymerisationszeit ermittelt.

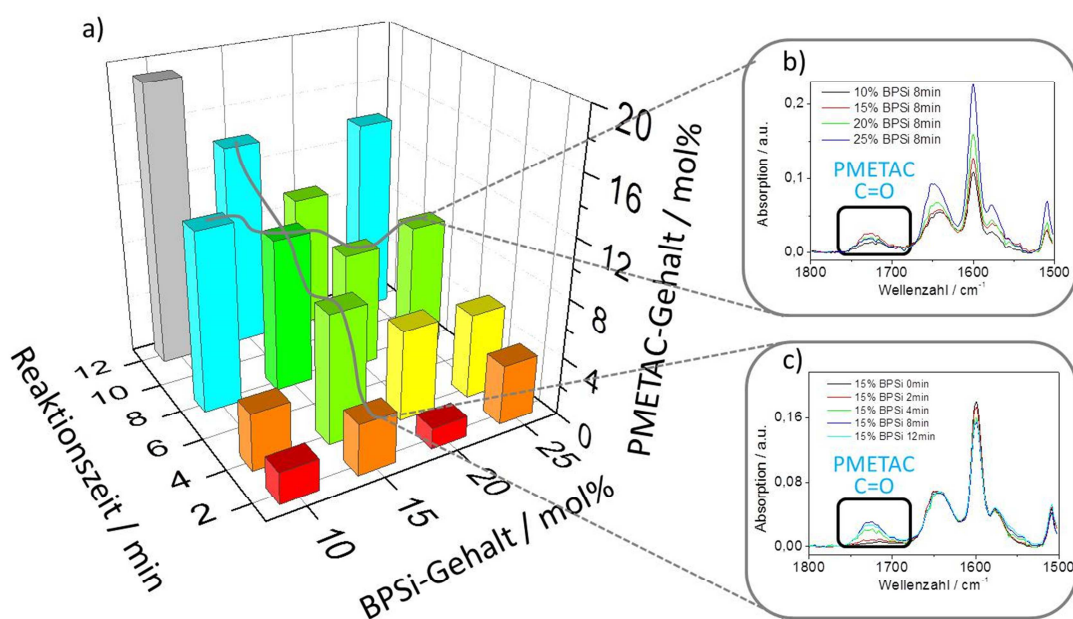


Abbildung 44: a) Polymermenge in Abhängigkeit der Dichte reaktiver Benzophenongruppen und der Polymerisationszeit aus UATR-IR-Spektren entnommen b) Exemplarische UATR-IR-Spektren in Abhängigkeit von der BPSi-Precursor-Konzentration für 8 min Polymerisationszeit c) Beispielhafte UATR-IR-Spektren in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit für 15 mol% BPSi. Die UATR-IR-Spektren wurden auf die asymmetrische Si-O-Si Schwingungsbande bei $\sim 1080\text{ cm}^{-1}$ normiert.

In Abbildung 44 b) und c) ist die Intensität der C=O Schwingungsbande von PMETAC 1727 cm^{-1} relativ zur Intensität der asymmetrischen Si-O-Si-Schwingungsbande $\sim 1080\text{ cm}^{-1}$ des mesoporösen Silicanetzwerkes aufgetragen. Die Si-O-Si-Absorptionsbanden treten bei 800 cm^{-1} (symmetrische Si-O-Si-Schwingung in mesoporösem Silica), als auch bei 950 cm^{-1}

1300 cm⁻¹ (asymmetrische Si-O-Si-Schwingung) auf. Abbildung 44 c) zeigt die C=O Streckschwingungsbande in den Orginalspektren für 15 mol% BPSi in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit (0–12 min). Abbildung 44 b) zeigt die C=O Schwingungsbande in den Orginalspektren mit zunehmender Benzophenondichte nach einer Polymerisationszeit von 8 min (Vgl. Abbildung 29 b)). Abbildung 44 a) beschreibt den PMETAC-Gehalt in Abhängigkeit der Parameter Polymerisationszeit und BPSi-Gehalt.

Die stärkste Zunahme des PMETAC-Gehaltes mit der Polymerisationszeit ist für 10 mol% BPSi-Filme von 0 auf 19 mol% zu sehen. Allerdings handelt es sich hierbei um keine kontinuierliche Zunahme mit der Polymerisationszeit. Die PMETAC-Zunahme detektiert über die Zunahme der Carbonylstreckschwingung bei 1727 cm⁻¹, in und auf den Filmen verläuft nicht gleichmäßig mit der Initiatordichte oder Reaktionszeit. Für 15 mol% und 20 mol% BPSi für von 2 auf 4 min hat die Polymermenge um 4 % und dann für 4 auf 8 min um ~ 2 % bis 3 % etwas weniger zugenommen, wohingegen bei niedrigerem Initiatoranteil (10 mol% BP-Silan) erst von 4 min auf 8 min Polymerisationszeit ein sprunghafter Zuwachs (von 8 %) des PMETAC-Gehaltes zu beobachten ist. In Abhängigkeit von der BP-Silandichte ist deshalb zu sehen, dass für die porösen Filme (10 mol% und 15 mol% BP-Silan) später zwischen 8 min und 12 min Polymerisationszeit eine große Zunahme des PMETAC-Gehaltes zu beobachten ist. Allerdings kann der PMETAC-Gehalt für die poröseren 10 mol% BPSi-Filme auf einen größeren Wert für 12 min Polymerisationszeit ansteigen, weil diese Filme eine höhere Porosität, als die 15 mol% BPSi-Filme, für das angebundene PMETAC bieten. Wahrscheinlich ist auch die geringe PMETAC-Menge für 20 mol% BPSi nach 8 min Polymerisationszeit auf die kaum noch poröse Filmstruktur (Kapitel 4.2.) zurückzuführen. Für 25 mol% BPSi-Filme nimmt der PMETAC-Gehalt relativ zu 20 mol% BPSi-Filmen wieder etwas zu, da mit einer größeren Initiatordichte mehr PMETAC-Polymerketten gebildet werden können.

Mesoporöse BPSi-Filme zeigen eine abnehmende Porosität von 21 % auf 9 % für 10 mol%iges und 15 mol%iges BPSi bei 25 % Luftfeuchtigkeit (Kapitel 4.2.). 20 mol% und 25 mol% BPSi Filme sind nicht mehr porös (Kapitel 4.2.), wodurch die PMETAC-Ketten nur auf der Filmoberfläche wachsen können. Der Wegfall der Porosität für 20 mol% und 25 mol% BPSi führt zu einer Einschränkung der möglichen Anbindung von PMETAC. Somit sieht man in Abbildung 44 a) für 20 mol% BPSi einen geringeren PMETAC-Anteil für die längste Polymerisationszeit von 12 min, als für 10 mol% und 15 mol% BPSi. 25 mol% BPSi zeigt für dieselbe Polymerisationszeit wieder einen höheren PMETAC-Anteil. Auch für 4 min Polymerisationszeit enthält das 15 mol%ige BPSi den höchsten PMETAC-Gehalt. Dass dieser höher ausfällt, als für das 10 mol%ige BPSi liegt an der höheren Initiatordichte. Für längere

Polymerisationszeiten von 8 und 12 min werden etwas höhere C=O-Schwingungssignale für 10 mol% BPSi als für 15 mol% BPSi gemessen.

Diese Beobachtungen deuten auf das komplexe Zusammenspiel zwischen Initiator-dichte/-menge und zur Reaktion zur Verfügung stehender Oberfläche hin. Eine wahrscheinliche Erklärung ist der schnellere Abbruch der Polymerisation in den Poren. Dies wurde in parallelen Arbeiten unserer Gruppe von Laura Silies für Iniferter-initiierte Polymerisationen systematisch untersucht.^[17] Ein weiterer Grund ist die geringere Oberfläche für 15 mol% BPSi im Vergleich zu 10 mol% BPSi. Für die hier untersuchten BPSi-Filme haben die, mit geringer Initiator-/BP-dichte eine größere Gesamtoberfläche. Die größere Initiatormenge scheint für 15 mol%ige BPSi-Filme bei kurzen Polymerisationszeiten zunächst zu einer größeren Polymermenge zu führen. Bei längeren Polymerisationszeiten (12 min) scheinen für 15 mol%ige BPSi-Filme aber Abbruchreaktionen und die geringere Oberfläche zu einer im Vergleich zu 10 mol%igen BPSi-Filmen geringeren Gesamtpolymermenge zu führen (Abbildung 44 a)).

Analog ist die PMETAC-Menge in Abhängigkeit des Aminogruppen-Gehalts und der Polymerisationszeit in Abbildung 45 a) dargestellt.

Die Porosität der Aminosilicafilme beläuft sich, wie in Kapitel 4.2. ausführlich diskutiert, auf 23 % für 10 mol% APTES bei 25 % Luftfeuchtigkeit und vermindert sich minimal auf eine konstante Porosität von 18 % für Aminosilan-Precursoranteile von 15–25 mol%. Vergleichend mit den Ergebnissen zu 10–25 mol% BPSi sieht man für jede Polymerisationszeit bei mesoporösen Aminosilicafilmen einen klareren Trend der kontinuierlichen Zunahme der PMETAC-Menge in den Filmen mit der Funktionsdichte. Somit ist über die funktionelle Charakterisierung mittels IR-Spektroskopie erstmals ein Hinweis gefunden worden, wie sich modulierte Funktionsdichte in der Precursor-Mischung auf die später angebundene Polymermenge und damit auf die positive Ladungsdichte quantitativ auswirkt. Vergleicht man die Polymermenge in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit und der Aminogruppendichte mit dem vorher diskutierten BPSi-Filmen, sieht man klare Unterschiede: Es ist zu vermuten, dass diese vor allem auf der konstanteren Porosität der NH₂Si-Filme mit zunehmendem APTES Anteil beruhen (Kapitel 4.2.).

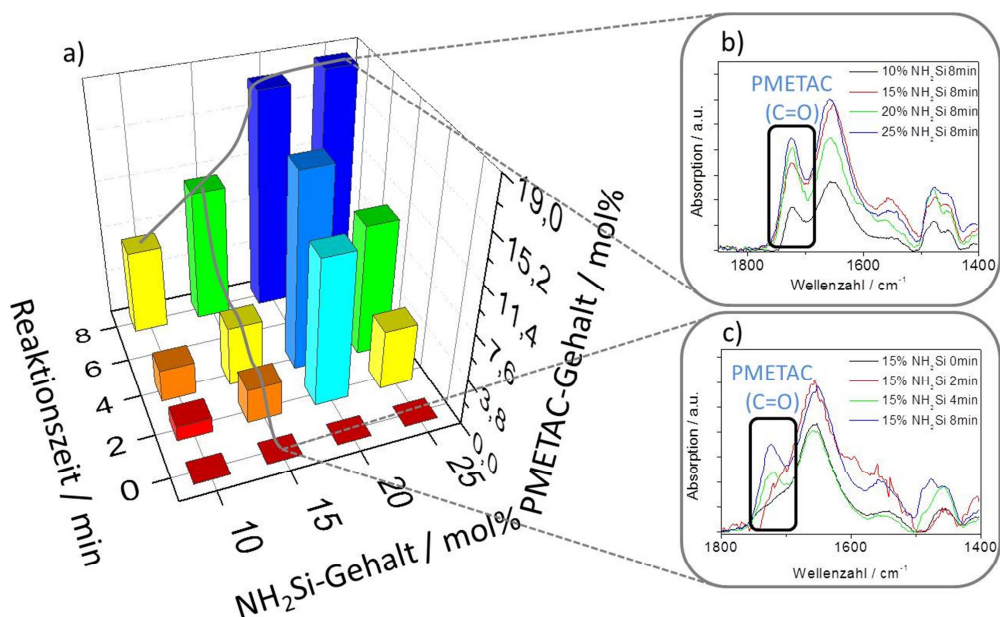


Abbildung 45: a) Polymermenge in Abhängigkeit der Dichte reaktiver Aminogruppen und der Polymerisationszeit aus UATR-IR-Spektren entnommen b) Exemplarische UATR-IR-Spektren in Abhängigkeit von der APTES-Konzentration für 8 min Polymerisationszeit c) Beispielhafte UATR-IR-Spektren in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit für 15 mol% NH_2Si . Die UATR-IR-Spektren wurden auf die asymmetrische Si–O–Si Schwingungsbande bei $\sim 1080\text{ cm}^{-1}$ normiert.

Abbildung 45 a) zeigt die Zunahme des PMETAC-Gehalts in mesoporösen Aminosilicafilmen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und dem APTES-Precursorgehalt in der Sollösung. Die Aminogruppen dienen dabei als Anbindungspunkte für die Benzophenoninitiatormoleküle (Abbildung 42). Es ist eine deutlich graduellere Zunahme der Polymer-Carbonylschwingung (1727 cm^{-1}) und damit des PMETAC-Gehaltes mit der Polymerisationszeit aber vor allem auch mit der Aminogruppendichte zu erkennen (Abbildung 45). Außerdem sind deutlich größere C=O-Schwingungsbanden bei 1727 cm^{-1} zu beobachten, als im Fall der BPSi-Filme. Das deutet auf insgesamt größeren Polymermengen im Vergleich zu BPSi-Filmen hin. Das kann auf die höhere Porösität der NH_2Si -Filme und dem in Konsequenz größeren Benzophenoninitiatorgehalt zurückgeführt werden. Abbildung 45 b) und c) stellt Ausschnitte aus den Originalspektren dar. Abbildung 45 b) zeigt den Verlauf der Intensität der PMETAC-Carbonylschwingung in Abhängigkeit der Aminosilan-Funktionsdichte (10–25 %). Für 10 bis 20 mol% APTES nach 8 min Polymerisationszeit ist eine kontinuierliche PMETAC-Gehaltszunahme zu sehen, die von 20 mol% auf 25 mol% nur noch sehr schwach zunimmt und nahezu konstant bleibt. Abbildung 45 c) zeigt bei konstanter APTES-Funktionsdichte von 15 mol% den Verlauf der PMETAC-Carbonylschwingung 1727 cm^{-1} bei fortschreitender Polymerisationszeit (0–8 min). Hier sieht man einen kontinuierlichen Zunahme der PMETAC-

Carbonylschwingung bei 1727 cm^{-1} und somit einen kontinuierlichen Zuwachs des PMETAC-Gehalts in diesen NH_2Si -Filmen (15 mol% APTES). Vergleicht man die Ergebnisse für 20 mol%iges NH_2Si - mit denen aus der Literatur von Andrieu-Brunsen *et al.*^[57] zu PMETAC an mesoporösem NH_2Si mit variierter Polymerisationszeit, so wurden hier vergleichbare Polymermengen in Abhängigkeit der Polymerisationszeit für 20 mol% NH_2Si -Filme erhalten. Es wurde dort beschrieben, dass nach zehnminütiger Photopolymerisation ein METAC- zu Aminogruppenverhältnis von etwa 5,6 für PMETAC erreicht wurde.^[57] Wenn man aus dem Schaubild (Abbildung 45) für 12 min die Daten entnimmt, sind dort 18 mol% METAC in den Filmen vorhanden. Damit errechnet sich mit einer Reaktivität von 22 % der Aminogruppen ein Polymerisationsgrad von 4,1, was leicht unterhalb des publizierten Messwertes liegt. Dies könnte an der bei unseren NH_2Si -Filmen $14 \pm 2\%$ niedrigeren Porosität^[43] und damit schlechteren Porenzugänglichkeit von 19 % liegen, verglichen mit der von ihnen ellipsometrisch bestimmten höheren Porosität von $33 \pm 2\%$ liegen. Die gleichen Aminosilicafilme wurden von Andrieu-Brunsen *et al.*^[57] analog unseres Syntheseprotokolls für NH_2Si -Filme (Kapitel 8.4.) bei $\sim 40\%$ Luftfeuchtigkeit und $25\text{ }^\circ\text{C}$ Umgebungstemperatur hergestellt und bei 0 % Luftfeuchtigkeit ellipsometrisch gemessen, wobei Porositätswerte von 30 bis 31 % resultierten. Somit sollte die reale Porosität unserer Filme signifikant höher liegen, da die ellipsometrischen Messungen unter Umgebungsbedingungen durchgeführt wurden.

In Abbildung 46 ist ein 10 mol%iger NH_2Si -Film vor und nach Polymerfunktionalisierung (Abbildung 46 a) 0 min, b) 2 min)) dargestellt. Poren sind in Abbildung 46 b) noch zu erkennen und das Bild ist unschärfer, was auf Polymer hindeutet. Die TEM-Messungen wurden von Ulrike Kunz (Forschungsgruppe für Physikalische Metallkunde/ Prof. Dr.-Ing. Karsten Durst und Prof. Dr.-Ing. Clemens Müller/ TU Darmstadt) durchgeführt.

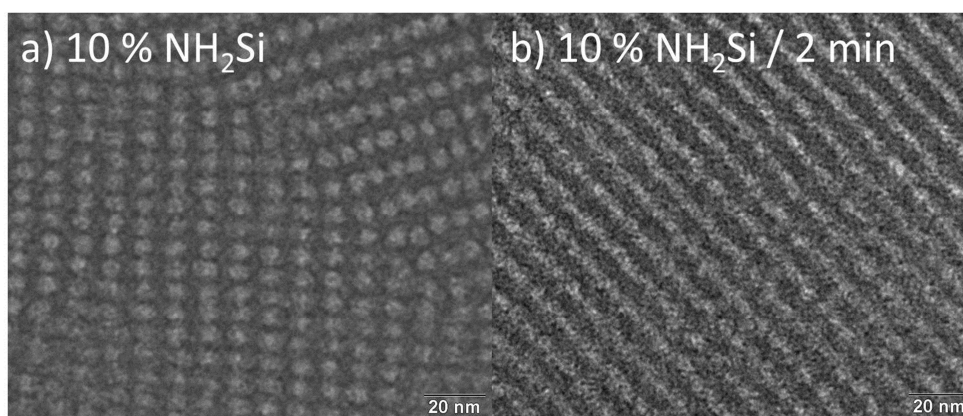


Abbildung 46: TEM-Aufnahmen von a) unfunktionalisiertem mesoporösem 10 mol% NH_2Si -Film b) von mesoporösem 10 mol% NH_2Si nach 2 min Polymerisation von METAC. Die TEM-Messungen wurden von Ulrike Kunz (Forschungsgruppe für Physikalische Metallkunde/ Fachbereich für Materialwissenschaften/ Prof. Dr.-Ing. Karsten Durst und Prof. Dr.-Ing. Clemens Müller/ TU Darmstadt) durchgeführt.

Man sieht hier zwar nach Polymerisation (Abbildung 46 b)) noch die Grundstruktur mesoporöser Aminosilicafilme (10 %), allerdings können einzelne Poren nicht mehr aufgelöst werden. Das Bild erscheint somit unschärfer durch vorhandenes neu angebundenes PMETAC. Leider können die Polymerstrukturen der neu angebundenen PMETAC-Funktionen über diese TEM-Messungen nicht aufgelöst werden. Des Weiteren sind in Abbildungsteil 46 a) (links) die parallel geordneten Porenreihen zu sehen und jede einzelne Pore gut erkennen. In Abbildung 46 b) erscheint dieses Bild unschärfer und man sieht hier eine polymerartige Schicht auf den Poren, die eine Einzelporenerkennung erschwert. Dies ist ein Hinweis auf PMETAC in den Mesoporen.

5.2. Kraft-Abstands-Kurven als Indikator der relativen Poly[2-(methacryloyloxy)-ethyl]trimethylammoniumchlorid-Menge auf mesoporösen NH_2Si - und BPSi-Filmen

Um einen Einblick in die Polymerdichte auf der äußeren mesoporösen Filmoberfläche zu bekommen, wurden AFM-Kraft-Abstandskurven aufgezeichnet. An einer Oberfläche mit einer homogenen Polymerverteilung ändert sich mit zunehmender Polymerdichte die Oberflächenelastizität. Diese kann in einer Messreihe, wie sie hier durchgeführt wurde, eine Aussage über die relative Polymerdichteverteilung verschiedener Proben erlauben. Die Messungen wurden zusammen mit Dr. Christian Dietz (Prof. Dr. Robert Stark / TU Darmstadt) durchgeführt. Dazu wurde der Teil der Annäherungskurve der Kraft-Abstands-Messung in Lösung, der im Kontaktmodus verläuft, mit dem DMT-Modell zur Berechnung des zugehörigen E -Moduls ausgewertet (Kapitel 3.4. und Kapitel 8.2.7.). In Abbildung 47 ist der Aufbau zur Messung von AFM-Kraft-Abstandskurven in Lösung dargestellt. Nur durch die Messung in Lösung können mesoporöse PMETAC-haltige Silicafilme bei einem definierten pH -Wert mittels AFM untersucht werden.

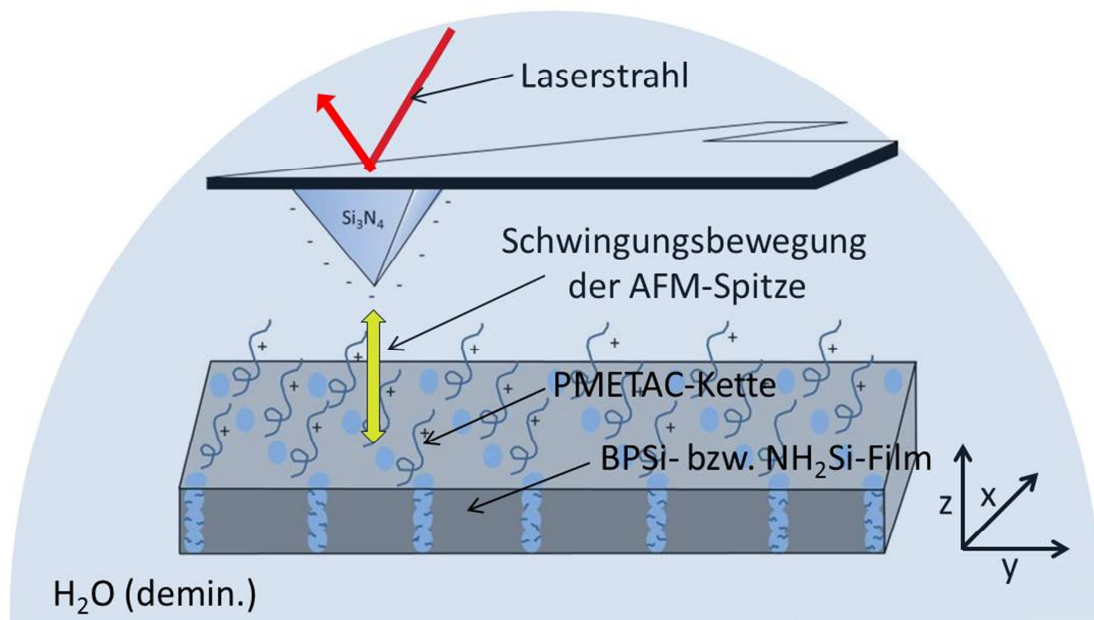


Abbildung 47: Aufbau der Messung von Kraft-Abstandskurven in Lösung an PMETAC-funktionalisierten mesoporösen NH_2Si - und BPSi-Filmen.

Die Messdaten der Kraft-Abstandskurven wurden mit einem MATLAB[®]-Script, das von Agnieszka Voß (TU Darmstadt/AG Stark) zur Verfügung gestellt wurde, ausgewertet. Dazu wurde die Annäherungskurve in MATLAB[®] Studenten Version R2013a importiert, die Federkonstante des Cantilevers angegeben und sein Spitzenradius eingegeben. Anschließend konnte mit dem MATLAB[®]-Script über die Formel (3-21) das E-Modul berechnet werden. Im Folgenden werden die in Abbildung 48 ausgewählten Ergebnisse zu den gemessenen Kraft-Abstandskurven gezeigt. Die mit PMETAC modifizierte äußere Filmoberfläche weist, unter den verwendeten Messbedingungen, ein kleineres *E*-Modul auf, als ein modifiziertes Siliziumsubstrat. Eine zunehmende PMETAC-Menge, mit fortschreitender Polymerisationszeit oder wachsender Initiatordichte führt zu einem zunehmenden *E*-Modul.

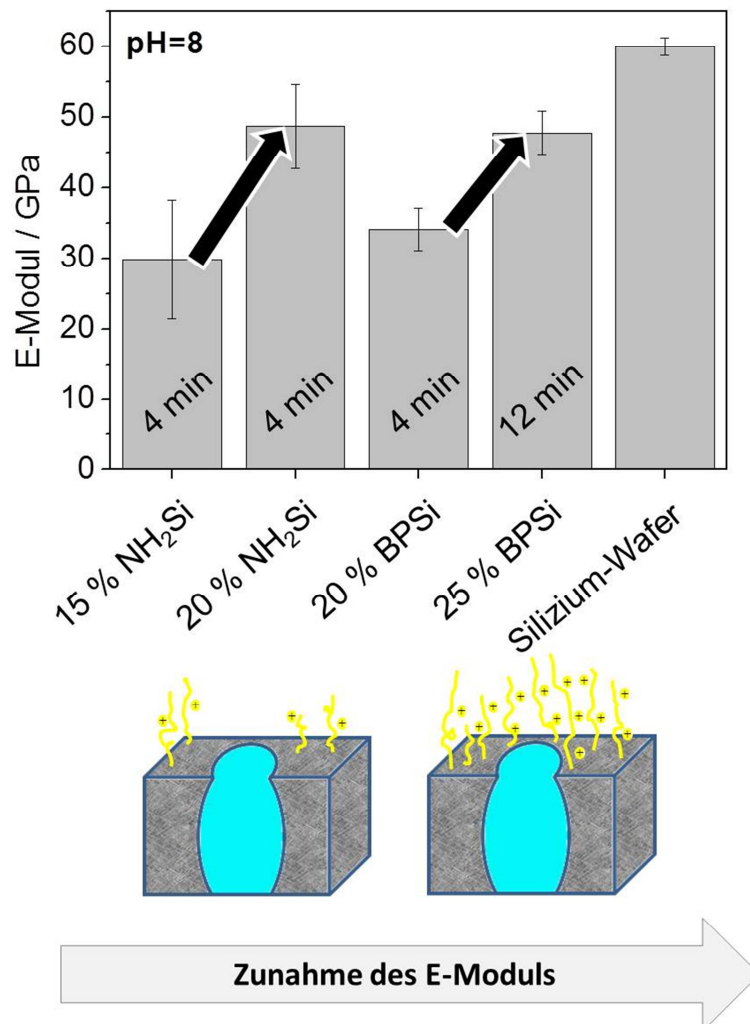


Abbildung 48: Vergleich des Elastizitätsmoduls ermittelt aus Kraftabstandskurven von Aminosilicafilmen mit verschiedenem PMETAC-Gehalt (Kapitel 8.2.7.). Zugehörige Einzelmessungen werden exemplarisch in Abbildung 126 und 128 dargestellt (Kapitel 10.5.).

Dies ist durch eine Zunahme von PMETAC-Polymerketten an der Filmoberfläche erklärbar. Es ist zu erwarten, dass die PMETAC-funktionalisierte Probenoberfläche unter den hier verwendeten Messbedingungen (Kapitel 8.2.7) steifer wird, da bei $pH = 8$ die negativ geladene AFM-Spitze mit größerer PMETAC-Menge, mit einer wachsenden positiven Oberflächenladungsmenge wechselwirkt. Somit weisen die zunehmend PMETAC-oberflächenfunktionalisierten Silicafilme einen größer werdenden E -Modul auf. Eine ähnlich große PMETAC-Menge (E -Modul ähnlich) für 20 mol%ige NH_2Si -Filme (4 min Polymerisationszeit), wie bei 25 mol% BPSi-Filmen (12 min Polymerisationszeit), spricht für ein zusätzliches PMETAC-Wachstum aus den Mesoporen bei 20 mol% NH_2Si (4 min Polymerisationszeit), verglichen mit dem 25 mol% BPSi-Film (12 min Polymerisationszeit). Nur so kann bei kürzerer Kettenlänge (da kürzerer Reaktionszeit als bei 25 mol% BPSi) und oberflächlich kleinerer Initiatordichte ein vergleichbarer E -Modul gemessen werden. Diese Daten unterstützen die Ergebnisse aus den IR-spektroskopischen Untersuchungen (Kapitel 5.1.). Man sieht in Abbildung 48 für NH_2Si -Filme (15 mol% NH_2Si (4 min) und 20 mol% NH_2Si (4 min)) bei gleichbleibender Polymerisationszeit, dass auch an der Filmoberfläche die wachsende Initiatordichte zu einer ansteigenden Polymermenge, und damit zu einem wachsenden E -Modul führt. Dasselbe ist für die BPSi-Filme mit wachsender Initiatordichte (20 mol% auf 25 mol% BP-Silan) und fortschreitender Polymerisationszeit (4 min und 12 min) zu sehen (Abbildung 48). Die Zunahme des E -Moduls liegt für beide Filmtypen in einer vergleichbaren Größenordnung. In dieser AFM-Studie wird sichtbar, dass mit der steigenden Benzophenon-Initiatordichte in NH_2Si - und BPSi-Filmen die Dichte der PMETAC-Verteilung vergrößert werden kann, was sich in einer niedrigeren Oberflächenelastizität der Filme widerspiegelt.

5.3. Ionische Permselectivität mesoporöser PMETAC-haltiger NH₂Si- und BPSi-Filme

Die ionische Permselectivität der PMETAC-funktionalisierten Mesoporen in BPSi- und NH₂Si-Filmen wird durch die spezifische Mesoporenstruktur im Bereich der Debye-Screening-Länge, durch die von PMETAC eingeführten positiven Ladungen und den *pH*-induzierten Ladungen der Porenwänden (Silanolgruppen) bestimmt (Kapitel 3.6.). Unter Verwendung redoxaktiver, geladener Testmoleküle $[\text{Fe}^{+\text{III}/+\text{II}}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ und $[\text{Ru}^{+\text{III}/+\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ soll der Effekt, variierter Ladungszunahme, kontrolliert über Polymerisationszeit und Initiatorfunktionsdichte, durch das PMETAC-Kettenwachstum in cyclovoltammetrischen Messungen sichtbar gemacht werden. Details sind im Methodenkapitel 3.6. zu Cyclovoltammetrie beschrieben. In Abbildung 49 sind die Cyclovoltammetriemessungen der BPSi-Filmen (15 mol%) in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit zu sehen. Beispielhaft sind die 15 mol%igen BPSi-Filme in Abbildung 49 gezeigt, weil hier der höchste Benzophenon-Gehalt bei noch vorhandener Porosität vorliegt.

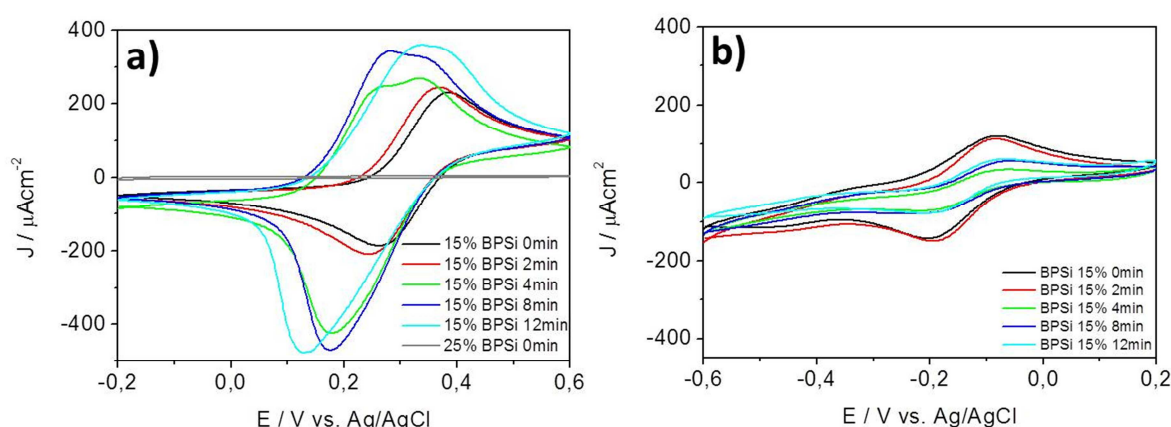


Abbildung 49: Mesoporenzugänglichkeit untersucht durch Cyclovoltammetrie an kokondensierten mesoporösen BPSi-Filmen mit 15 mol% Benzophenoninitiator bei einer Scangeschwindigkeit von 200 mV/s. a) Mesoporenzugänglichkeit in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit für BPSi-Filme (Testmolekül: $[\text{Fe}^{+\text{III}/+\text{II}}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, $\text{pH} \leq 3$) b) Mesoporenzugänglichkeit in Abhängigkeit von Polymerisationszeit für BPSi-Filme (Testmolekül: $[\text{Ru}^{+\text{III}/+\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$, $\text{pH} \geq 8$). Die Auswahl dieser Daten zeigt unter den vorgenommenen Messungen am besten die diskutierten Trends.

In Abbildung 49 a) sieht man die Messungen mit $[\text{Fe}^{+\text{III}/+\text{II}}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ als Testmolekül bei $\text{pH} \leq 3$ und in Abbildung 49 b) die Messungen mit $[\text{Ru}^{+\text{III}/+\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ bei $\text{pH} \geq 8$. Die Auswahl der Daten in Abbildung 49 zeigt unter den vorhandenen CV-Messergebnissen am besten die diskutierten Trends. In Abbildung 49 ist die Abhängigkeit der Porenzugänglichkeit von der Polymerisationszeit für ein BPSi/TEOS-Verhältnis gezeigt, weil in den Experimenten

auch zu zeigen war, dass diese analog den Daten von Andrieu-Brunsen *et al.*^[57] reproduziert werden können. Es wurde beobachtet, dass die Abhängigkeit der ionischen Porenzugänglichkeit mit der Polymerisationszeit konsistent ist, wie beispielsweise in Abbildung 49 a) zu sehen. Bei $pH \leq 3$ wird die Porenzugänglichkeit durch die zunehmende Ladungsmenge mit dem PMETAC-Kettenwachstum reguliert. Hier wird für $pH \leq 3$ beobachtet, dass die Silanolgruppen keinen Einfluss auf die ionische Porenzugänglichkeit haben, da der Spitzenstrom I_p kontinuierlich mit der Polymerisationszeit zunimmt. Aufgrund dieser experimentellen Beobachtung ist lediglich ein Einfluss des PMETAC zu erkennen. Zudem ist mit zunehmender Polymerisationszeit und mit steigender PMETAC-Menge in den mesoporösen Filmen eine zunehmende Aufkonzentration des $[\text{Fe}^{+III/+II}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ zu beobachten ist, was sich in zunehmendem I_p und einer Signalverbreiterung bemerkbar macht (Abbildung 49 a)). Für die in Abbildung 49 gezeigten Messungen wurde zudem, (Anhang, Abbildungen 121 und 122) für die Randles-Ševčík-Aufladung eine lineare Abhängigkeit zwischen der Wurzel der Scangeschwindigkeit und j_p beobachtet, was auf einen diffusionslimitierten Porenzugänglichkeitsvorgang der Testmoleküle hindeutet (Kapitel 3.6.). In der Arbeit von Andrieu-Brunsen *et al.*^[57] und in der vorliegenden Doktorarbeit wurde beobachtet, dass interessanterweise, sogar bei höherem Polymergehalt der pH -Effekt und damit die Wandladungen weiterhin über alle Testmoleküle sichtbar bleiben. In der Abbildung 49 a) ist zur Veranschaulichung, ein 25 mol% BPSi-Film gezeigt, der keine Porenzugänglichkeit aufweist (graue Kurve). Bei $pH \geq 8$ liegen alle eventuell noch vorhandenen Silanolgruppen der Mesoporenwand deprotoniert, als negativ geladene Silanolatgruppen, vor. Diese scheinen die Gesamtladung der Pore zu reduzieren. Das wird beim Vergleich der Maximalströme für $[\text{Ru}^{+III/+II}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ (Abbildung 49 b)) mit dem der 15 mol%igen BPSi-Filme bei $pH \leq 3$ mit $[\text{Fe}^{+III/+II}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ -Testmolekülen (Abbildung 49 a)) sichtbar, die für $pH \geq 8$ in ihrem Spitzenstrom reduziert sind. Ab einer Polymerisationszeit von 4 min ist sogar für $pH \geq 8$ ein fast vollständiger Ausschluss des positiven Testmoleküls sichtbar. Das deutet auf eine Ladungsumkehr der funktionalisierten Pore im Vergleich zu unfunktionalisierten Poren hin. In unfunktionalisierten mesoporösen Silicafilmen wird das positive Testmolekül aufkonzentriert (Vergleich Abbildungen 38 und 39). Diese Ergebnisse sind konsistent mit den von unserer Arbeitsgruppe publizierten Ergebnissen über den Einfluss von Polyelektrolytmenge auf die ionische Permselectivität mesoporöser Silicafilme.^[57] Die Abnahme des Spitzenstroms von $[\text{Ru}^{+III/+II}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ ist nicht proportional bezogen auf die detektierte PMETAC-Menge in den IR-Spektren. Das deutet auf zusätzlich beeinflussende Faktoren hin, die wahrscheinlich auf die Polymerverteilung zurückzuführen sind.^[17]

Aufgrund des Cokondensationsansatzes ist die Initiatorverteilung homogen, wodurch auch die PMETAC-Verteilung in den Poren bezüglich der theoretisch resultierenden Inhomogenität lediglich der Eindiffusion in diese unterliegt. Ferner sollte eine einheitliche PMETAC-Verteilung an der äußeren Filmoberfläche vorliegen. Somit deutet dieser Vergleich auf einen schnelleren Abbruch der Polymerisation in den Poren im Vergleich zur äußeren Oberfläche hin, wie schon für Iniferter-initiierte Polymerisation berichtet.^[17]

In Abbildung 50 wird der ionischen Permselectivität von $[\text{Fe}^{+III/+II}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ -Testmolekülen und $[\text{Ru}^{+III/+II}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ PMETAC funktionalisierten mesoporösen BPSi- und NH_2Si -Filmen in Abhängigkeit der Initiator- und der Polymerisationszeit gezeigt.

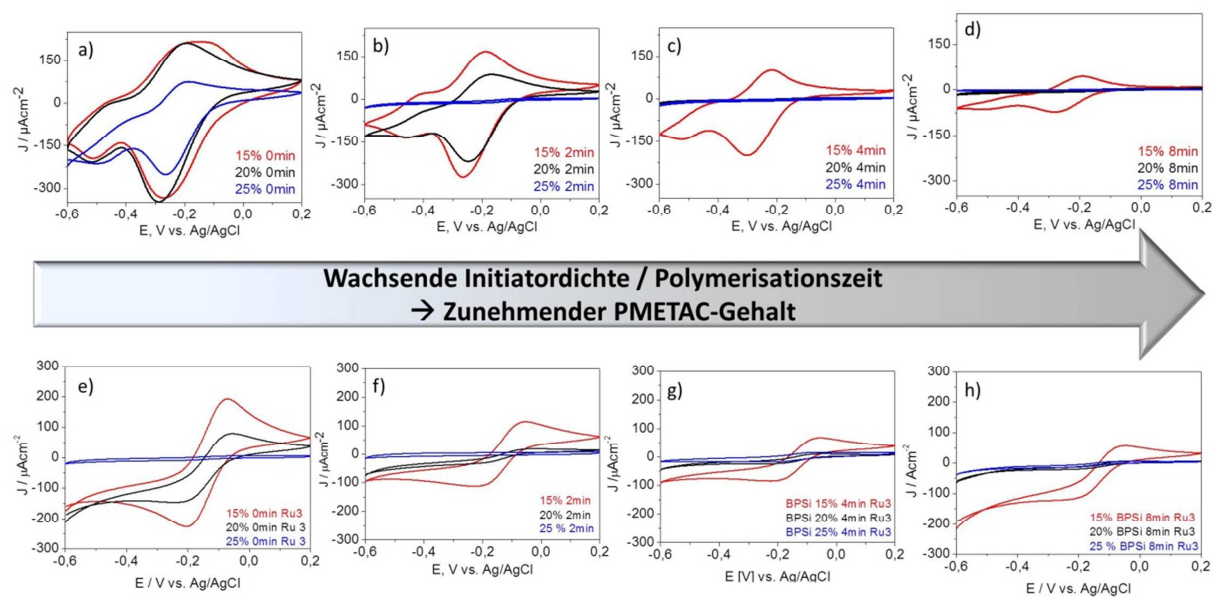


Abbildung 50: Cyclovoltammometrische Untersuchungen bei einer Scangeschwindigkeit von 200 mVs^{-1} zu ionischer Permselectivität in von $[\text{Ru}^{+III/+II}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ in mesoporösem NH_2Si bei $\text{pH} \geq 8$ a) bis d) und BPSi bei $\text{pH} \leq 3$ e) bis h) in Abhängigkeit von Pfropfdichte und Polymerisationszeit von METAC

In den Daten ist zu sehen, dass die ionische Permselectivität durch die Coulombwechselwirkungen der Testmoleküle mit der Ladung der Membran graduell verändert werden kann. In Abbildung 50 a) sind die unfunktionalisierten NH_2Si -Filme (15 mol% – 25 mol% APTES) abgebildet. Hier sieht man bei $\text{pH} \geq 8$ eine Signalverbreiterung für $[\text{Ru}^{+III/+II}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$, was für eine Aufkonzentration in den Mesoporen spricht.

Mit fortschreitender Polymerisationszeit (Abbildung 50 b) bis d)) sieht man mit steigendem APTES-Precursorgehalt (15–25 mol% APTES) eine schnellere Abnahme der Maximalströme für $[\text{Ru}^{+III/+II}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ bei $\text{pH} \geq 8$. Das spiegelt die Erwartung wider, dass mit zunehmender Initiatorfunktionsdichte und Polymerisationszeit, der PMETAC-Gehalt graduell in mesoporösen Aminosilicafilmen zunimmt was zu einer I_p Abnahme für

$[\text{Ru}^{+III/+II}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ bei $pH \geq 8$ führt. Eine systematische Untersuchung der zeitabhängigen Polymersation von PMETAC wurde von Andrieu-Brunsen *et al.* für Benzophenon und AIBN-Initiatorsysteme durchgeführt.^[57] In dieser Publikation konnte gezeigt werden, dass man über eine Steuerung der Polymermenge über die Polymerisationszeit mit den verwendeten thermischen und photochemischen Initiatorsystemen eine Porenfüllung von 5 bis 100 % erreichen konnte. Ferner konnten mit dieser Methode mesoporöse Filme hergestellt werden, die einerseits Silanol-Gruppen regulierte ionische Permselectivität zeigten und solche, die eine PMETAC-regulierte ionische Permselectivität zeigten. Aufbauend auf diesen Ergebnissen konnte mit den hier durchgeführten Untersuchungen an PMETAC-haltigen NH_2Si -Filmen gezeigt werden, dass in diesen Filmen die ionische Permselectivität über die Initiator-dichtevariation kontrolliert werden kann. Letztere wurde systematisch mittels IR-Spektroskopie (Kapitel 8.2.2.) untersucht (Kapitel 4.1. und 5.2.).

Auch in Abbildung 50 e) bis h) ist für mesoporöse BPSi-Filme (15 mol%–20 mol% BPSilan) eine graduelle Abnahme mit der ionischen Mesoporenzugänglichkeit für $[\text{Ru}^{+III/+II}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ -Testmoleküle bei $pH \leq 3$ mit der Initiator-dichte zu beobachten. Aufgrund der niedrigeren Porosität der Filme reicht hier ein kleinerer PMETAC-Anteil in den Filmen aus, um die Poren für die Testmoleküle unzugänglich zu machen. So sind für $[\text{Ru}^{+III/+II}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ -Testmoleküle bei $pH \leq 3$ bereits nach zweiminütiger Polymerisation für 15 mol% BPSi-Filme kaum noch und für 20 mol% BPSi-Filme nicht mehr zugänglich. Nach 8 min Polymerisation sind die Mesoporen auch bei 15 mol% BPSi-Filmen für $[\text{Ru}^{+III/+II}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ blockiert. Diese Beobachtungen deuten auf eine mit der Polymerisationszeit und Initiator-dichte wachsende PMETAC-Menge in den Mesoporen hin, die zu positiven Ladungen führt. Mit diesen positiven Ladungen des in den Poren angeordneten Polyelektrolyten, treten die $[\text{Ru}^{+III/+II}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ -Komplexe bei ihrer Annäherung an den mesoporösen Film in repulsive Wechselwirkung. Wenn die absstoßende elektrostatische Wirkung, bzw. die PMETAC-Kettenlänge und -Funktionsdichte ausreichend groß ist, kann das $[\text{Ru}^{+III/+II}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ in seiner ionischen Permselectivität gehindert werden. Damit konnte gezeigt werden, dass das Prinzip der zeitabhängigen PMETAC-regulierten ionischen Permselectivität auch für BPSi-Filme funktioniert. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass auch eine BPSi-Funktionsdichte-regulierte ionische Permselectivität erreicht werden konnte.

Grundsätzlich führt also auch eine variierende Initiator-menge zu einem variierenden PMETAC-Gehalt und somit einer variierenden Ladungsdichte in den mesoporösen Filmen, was sich in einer variierenden Mesoporenzugänglichkeit für kleine geladene Testmoleküle $[\text{Ru}^{+III/+II}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ und $[\text{Fe}^{+III/+II}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ widerspiegelt. Aber die Limitierungen sind, dass in mesoporösen Silicafilmen, eine Einführung hydrophober Ankergruppen

literaturbekannterweise nur bis zu einer gewissen Grenze möglich ist. Ab dieser Grenze kann, wie für mesoporöse BPSi-Filme zu sehen ist, das hergestellte System Porosität einbüßen oder sogar keine verbundenen Poren mehr besitzen (siehe 25 mol% BPSi-Filme) (Kapitel 4.2.). Man könnte somit, zwar eine noch feinere Abstufung der Precursorgehalte vornehmen, aber die Obergrenze, um noch poröse Systeme zu erhalten bleibt bestehen. Ferner kann man den Polymergehalt in den hier verwendeten Systemen über die Initiator-dichte eher stufenweise als kontinuierlich graduell abstimmen, was sich in IR- und CV-Untersuchungen zeigt. Eine graduellere Abstufung der Polymermenge über die Initiator-dichte könnte durch eine noch feinere Abstufung der Precursormischverhältnisse erzielt werden.

6. Lichtresponsive mesoporöse Silicafilme

Mesoporöse, polymerfunktionalisierte Filme mit schaltbarer Porenzugänglichkeit reagieren in der überwiegenden Mehrheit auf interne Stimuli wie pH ^[125] oder Ionen^[126]. Das Ziel hier war Licht als externen Stimulus zu nutzen. Dabei sind Spiropyrane und Spirooxazine interessante lichtresponsive Moleküle, die aufgrund der komplexierenden Eigenschaften unter Belichtung z. B. Potential für Anwendungen in der Sensorik bieten. Beispielsweise können Spirooxazinverbindungen als Wellenleitermoden UV-Sensoren Einsatz finden.^[180] Spiropyrane eignen sich auch als UV-,^[88] Lösungsmittel-,^[124] und Metallionen-^[126], Pufferkapazitäts-^[181] und pH -Sensor^[125].

Die Herstellung eines reversibel lichtresponsiven mesoporösen Polymer-Silica Kompositfilms, erfordert zunächst einen Syntheseweg für ein geeignetes lichtresponsives Monomer und einen dazu passend funktionalisierten mesoporösen Silicafilm. Spiropyrane und Spirooxazine sind für molekulare Schalter der Porenzugänglichkeit für mesoporösen Materialien prädestiniert, weil sie die Eigenschaft besitzen Oberflächenenergien,^[66] auf Basis der lichtinduzierten Veränderung ihres Dipolmoments, zu schalten. Außerdem befindet sich die Debye-Screening-Länge (~ 1 nm) des verwendeten SP-Nb (**18**) in der Größenordnung der vorliegenden Verknüpfungsstellen der Porenkanäle (6.5.1.).

Nach zwei Syntheseansätzen, auf die in Kapitel 6.3.1. eingegangen wird, führte der Ansatz über eine oberflächeninitiierte Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (SI-ROMP) mit einem *N*-Grubbs-Hoveyda-Typ-Katalysator^[113] an mesoporösen Allylsilicafilmen und einem geeigneten Spiropyran-Norbornenderivat^[84] zu einem oberflächengebundenen lichtresponsiven Polymer in ausreichend hoher Funktionssdichte (Kapitel 6.3). Im Vergleich zu den bekannten radikalisch zugänglichen statistischen Copolymeren mit Spiropyrananteilen^[87, 182], kann durch den Einsatz von in den Poren angebundenen ROMP-basierten lichtresponsiven Spiropyran- und Spirooxazinhomopolymeren eine höhere Dichte lichtresponsiver Funktionen in diese Systeme eingeführt werden. Dies ist eine Grundvoraussetzung, um in potentiellen Anwendungen eine maximal hohe lichtinduzierte Änderung z. B. der Mesoporenzugänglichkeit, erzielen zu können.

Aus diesem Grund fiel die Entscheidung auf die Polymerisationstechnik der Ringöffnungsmetathese, über die bereits ein Zugang zu Spiropyranhomopolymeren an planaren Oberflächen literaturbekannt war.^[84] Der Zugang zu lichtresponsiven mesoporösen Silica-basierten Systemen über SI-ROMP (*grafting from*) unter Verwendung spiropyranhaltiger Moleküle ist dabei neu. Um zusätzliche Erkenntnisse über ein weiteres interessantes lichtresponsives System zu erlangen, wurde zudem eine schneller reversibel lichtresponsive

spirooxazinhaltige Membran über dieselbe Polymerisationsstrategie hergestellt. Das Ziel dabei ist, das lichtresponsive Verhalten im räumlichen Confinement zu untersuchen und zu verstehen, um langfristig zum Beispiel Porenzugänglichkeit oder Sensorik durch Licht modulieren zu können.

6.1. Synthese & Charakterisierung mesoporöser Allylsilicafilme

Zur Anbindung eines SP-/SPO-ROMP-Homopolymers an eine mesoporöse Silicamembran kann entweder ein geeigneter Katalysator mit Ankergruppe kovalent an die Mesoporenwand angebunden werden^[116, 183] oder eine Ringöffnungsmetathese-Polymerisation ausgehend von oberflächengebundenen Allylfunktionen, an die der Katalysator koordinieren kann, durchgeführt werden.^[75] Für letztere Strategie, bieten Allylfunktionen eine reaktive Substratoberfläche für den verwendeten Rutheniumkatalysator und stellen gleichzeitig die benötigte stabil gebundene Ankergruppe für das Polymer dar. Außerdem müssen diese Ankerfunktionen für die folgenden Reaktionsschritte der Katalysatoraktivierung und der anschließenden Polymerisation gut zugänglich sein, was eine ausreichende hohe Porosität voraussetzt. Eine somit geeignete Herstellungsmethode ist die Cokondensation von Allyltriethoxysilan, als spätere Anknüpfungsstelle für ROMP-Katalysatoren, mit TEOS (Tetraethylorthosilicat).^[14]

Zur Synthese mesoporöser Allylsilicafilme mittels Cocondensation (Abbildung 51) wurde in Analogie zu den in Kapitel 4.1. beschriebenen Aminosilicafilmen ein Sol-Gel-Cokondensations-Protokoll auf Basis des von Brinker *et al.*^[14] entwickelten EISA entwickelt. Mesoporöse Allylsilicapartikel wurden z. B. über einen „grafting to“-Ansatz aus mesoporösen calcinierten Silicapartikeln ($d = 5 \mu\text{m}$, $d_{\text{pore}} = 8 \text{ nm}$) durch Erhitzen in Allyltrimethoxysilanhaltigem Toluol von Kang *et al.*^[184] hergestellt. In dem hier vorliegenden Fall wird nur der Allyltriethoxysilan-Precursor im gewünschten Verhältnis mit Tetraethoxysilan (TEOS) in die Sol-Gel-Precursor-Lösung gegeben. Dabei wurden Anteile zwischen 0 und 25 mol% getestet. Für Polymerisationen wird im Folgenden ein Anteil von 20 mol% verwendet, um möglichst viele Allylfunktionen bei möglichst hoher Porosität zu garantieren. Somit wird der analoge Anteil, wie in den meisten polymerfunktionalisierten Aminosilica verwendet.^[19, 175] Nach Beschichtung, Ofenprotokoll und Extraktion (Abbildung 86) werden Allylsilicafilme mit 170 – 180 nm Schichtdicken erhalten (Abbildung 86, TEM-Daten: Abbildung 52 b)). Diese können für die Polymerisation der lichtresponsiven Monomere verwendet werden.

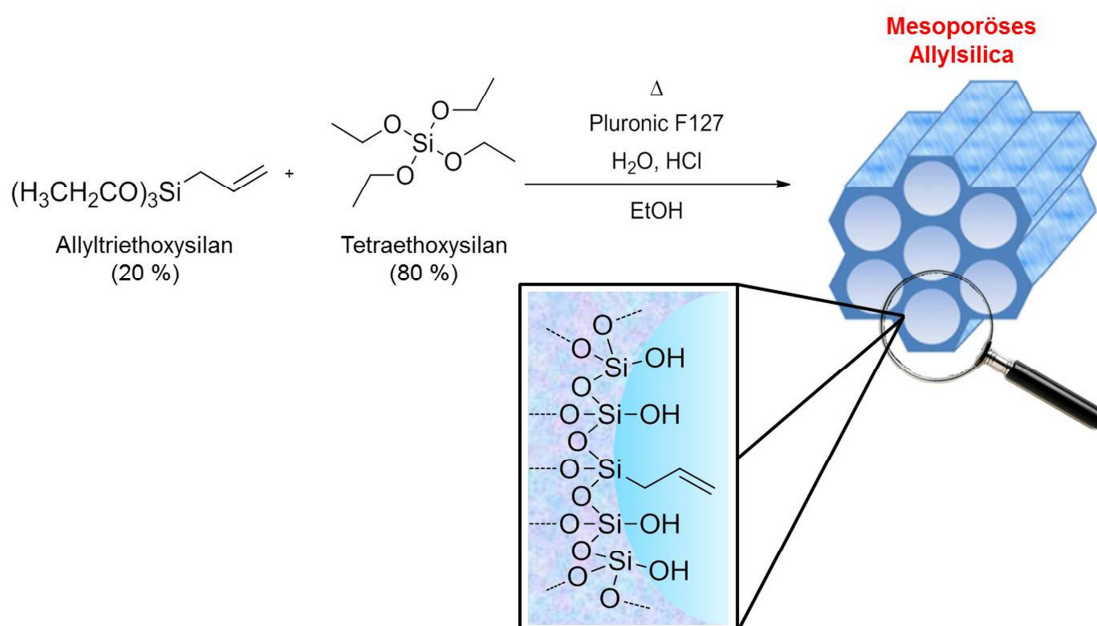


Abbildung 51: Schematische Darstellung der Herstellung mesoporöser Allylsilicafilme.

Zur funktionellen Charakterisierung wurden die charakteristischen Absorptionsbanden von 20 mol%igem mesoporösem Allylsilica mithilfe von UATR-IR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 52 a)). Bei einer Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 1636 \text{ cm}^{-1}$ (C=C-Streckschwingung)^[185] ist hier die Absorptionsbande der Allylfunktion klar erkennbar. Für kalzinierte Silicafilme, die eine Temperaturbehandlung von bis zu 350 °C erfahren, (grauer Graph, Abbildung 52) ist bei 1650 cm^{-1} ein Signal der O-H-Schwingungsmoden zu erkennen, das durch adsorbiertes Wasser entsteht. Neben dem Signal der Allylfunktion sind auch die Schwingungsbanden des Silicagerüsts, nämlich die asymmetrische Si-O-Si-Streckschwingung ($\tilde{\nu} = 1052 \text{ cm}^{-1}$) und das Signal der Silanol-Funktion ($\tilde{\nu} = 956 \text{ cm}^{-1}$) sichtbar.

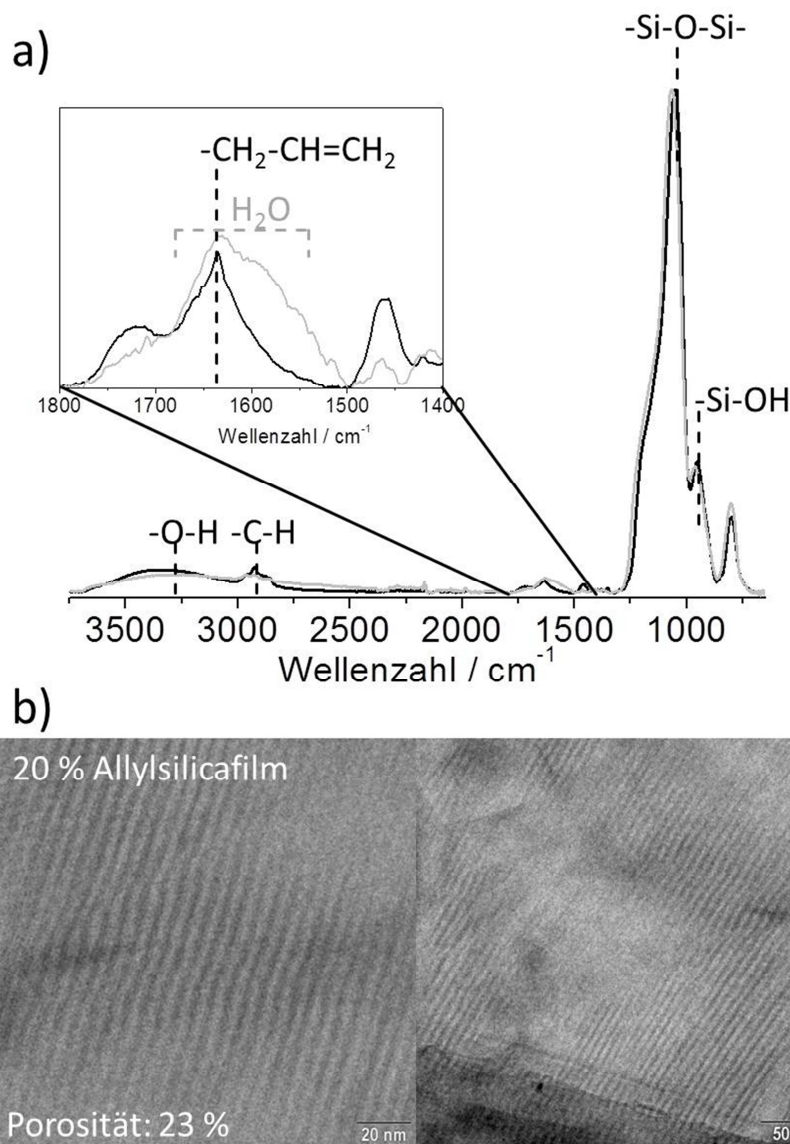


Abbildung 52: a) UATR-FTIR-Spektroskopie mesoporöser Allylsilicafilme (20 mol% Allyltriethoxysilan). Schwarzer Graph entspricht dem IR-Spektrum von mesoporösem Allylsilica (20 mol%). Grauer Graph entspricht unfunktionalisiertem kalziniertem mesoporösem Silica. Die UATR-IR-Spektren wurden auf die asymmetrische Si-O-Si Schwingungsbande bei $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ normiert. b) Bild aus Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eines mit Allyltriethoxysilan (20 mol%) funktionalisierten mesoporösen Silicafilms. Porositätswert wurde über Bruggemann-Näherung aus Ellispometriedaten (Brechungsindex $n=1,347$, $\text{RMSE}=0,945$) berechnet. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

Eine repräsentative Transmissionselektronenmikroskopieaufnahme (Abbildung 52) zeigt eine mesoporöse lamellare Struktur der Porenanordnung mit sichtbarem Porendurchmesser von $d_{\text{pore}} \sim 3 \text{ nm}$ (Abbildung 52 b)). In den Arbeiten zu mesoporösen Benzophenon-Silicafilmen wurden ebenfalls lamellare Strukturen bei 10 mol%igen BPSi-Filmen beobachtet. Die aufgetretenden Porendurchmesser betragen für diesen Filmtyp $5,9 \text{ nm} (\pm 0,8 \text{ nm})$ (Kapitel 4.2.). Cagnol *et al.*^[32] haben durch Einführung organischer Funktionen in

mesoporöses Silicafilme auch im Mittel eine Verschiebung zu kleineren Porendurchmessern für hydrophobere Precursormischungen beobachten können. Die Porosität der im Rahmen meiner Doktorarbeit hergestellten Filme ist kleiner, als die von mesoporösen BPSi-Filmen, wie Ellipsometrimessungen bei einer Luftfeuchtigkeit von 21 % (Abbildung 32, Kapitel 4.2.) zeigen. Die gemessenen Brechungsindizes bei Filmdicken von 160 nm lagen bei 1,37 (Abbildung 69 b)). Dies deutet auf eine Porosität von 19 % hin. Untersuchungen zu ionischer Permselectivität am Potentiostaten sprechen, aufgrund kleinerer Maximalströme ($\text{pH} \leq 3$ und $\text{pH} \geq 8$) auf eine schlechtere, aber noch ausreichende, Porenzugänglichkeit (Abbildung 53), als im Vergleich zu 20 mol% NH_2Si -Filmen (Kapitel 4.3.).

Die Mesoporenzugänglichkeit eines mesoporösen 20 mol%igen Allylsilicafilms mit einem Brechungsindex von 1,37 und somit einer Porosität von 19 %, gemessen bei 22 % Luftfeuchtigkeit wurde mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Dazu wurde die ionische Permselectivität anhand der geladenen Testmoleküle $[\text{Ru}^{+\text{III}/+\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ und $[\text{Fe}^{+\text{III}/+\text{II}}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ beobachtet (Abbildung 53).

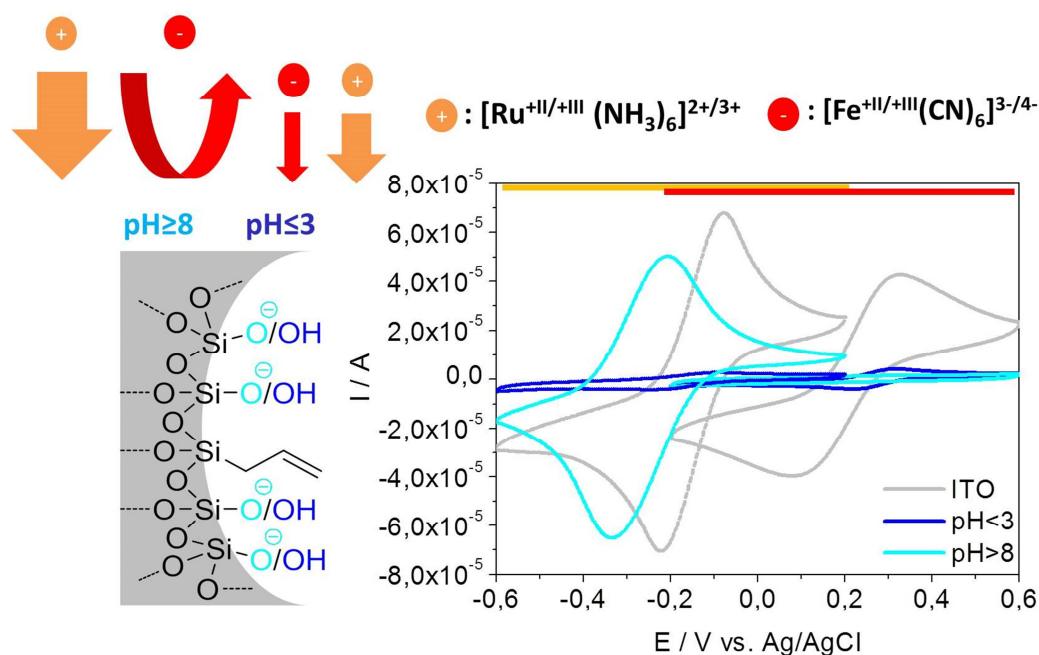


Abbildung 53: Cyclovoltammetrische Untersuchungen zu ionischer Permselectivität mesoporöser Allylsilicafilme. ITO-Referenzmessung (Fe: grau; Ru: dunkelgrau), 20 mol% Allylsilica ($\text{pH} \leq 3$: blau, $\text{pH} \geq 8$: türkisblau). $[\text{Ru}^{+\text{III}/+\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ -Messbereich (orange) und $[\text{Fe}^{+\text{III}/+\text{II}}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ -Messbereich (rot) wurden durch farbige Linien über Cyclovoltammogrammen markiert. ITO-Messung wurde bei $\text{pH} \leq 3$ durchgeführt.

Vergleichbar mit mesoporösem calciniertem Silica konzentriert sich bei $\text{pH} \geq 8$, durch die Deprotonierung der Silanol-Gruppen, das positiv geladene $[\text{Ru}^{+\text{III}/+\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ -Testmolekül

im mesoporösen Film auf (Aufkonzentration: Kapitel 3.6.), was zu einer Zunahme des zur Redoxreaktion korrespondierenden faradayschen Spitzenstroms (I_p) führt. Dasselbe Verhalten wurde von Fattakhova-Rohlfing *et al.*^[155] für CV-Messungen von mit APTES silylierten mesoporösen Silicafilmen verwendet, die bei $\text{pH} \geq 6,5$ 3–6mal so starke Maximalströme zeigten, als Messungen für die unfunktionalisierte ITO-Elektrode (Vgl. Kapitel 3.6.). Dieser Anstieg des faradayschen Spitzenstroms resultiert aus der attraktiven elektrostatischen Wechselwirkung der Silanolat-Gruppen an den Porenwänden mit dem positiv geladenen $[\text{Ru}^{+\text{III}/+\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ -Testmolekül. Das negativ geladene Testmolekül wird bei diesem pH -Wert elektrostatisch aus den Mesoporen ausgeschlossen ($I_p \sim 1 \mu\text{A}$) (Abbildung 53). Bei einem sauren pH -Wert sind vergleichbar große Spitzenströme für beide Testmoleküle messbar. Diese sind allerdings sehr klein ($I_p \sim 4 \mu\text{A}$) (Abbildung 53). Die Messungen wurden ohne vorhergehende Inkubation in Lösung bei zu messendem pH -Wert durchgeführt. In Kombination mit der Einführung hydrophoberer Oberflächenfunktionen ist dies ein wahrscheinlicher Grund für die geringere Porenzugänglichkeit bei fehlender attraktiver elektrostatischer Wechselwirkung.

In Abbildung 54 ist die Spitzenstromdichte in Abhängigkeit der Wurzel der Scangeschwindigkeit gemäß der Randles-Ševčiz-Gleichung für die mesoporösen Allylsilicafilme aufgetragen. Hierbei ist ein lineares Verhalten für alle porösen Proben zu beobachten, was auf eine diffusionskontrollierte ionische Zugänglichkeit der Mesoporen hinweist (Kapitel 3.6. Methodenteil).

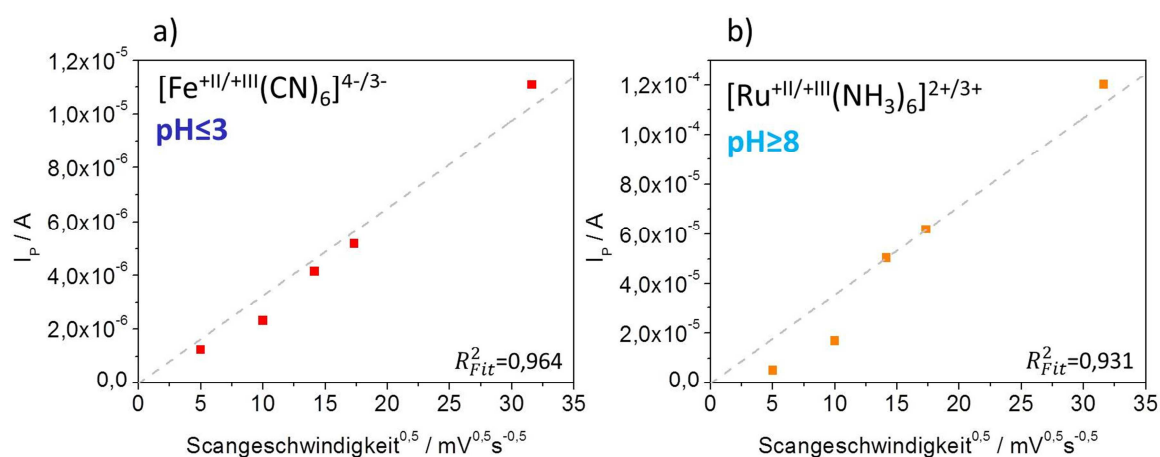


Abbildung 54: Darstellung der Randles-Ševčiz-Auftragung für 20 mol% Allylsilica a) $[\text{Fe}^{+\text{III}/+\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ $\text{pH} \leq 3$
b) $[\text{Ru}^{+\text{II}/+\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ $\text{pH} \geq 8$.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass 20 mol%ige mesoporöse Allylsilicafilme zugänglich und porös sind. Aus diesem Grund werden diese Filme für die folgenden Experimente zur SI-ROMP mit lichtresponsiven Homopolymeren eingesetzt.

6.1.1. Deaktivierung der äußeren Oberfläche mesoporöser Filme durch Plasmabehandlung

Bei einer oberflächeninitiierten Ringöffnungsmetathese-Polymerisation an mesoporösen Allylsilicafilmen wird der ROMP-Katalysator und somit das Polymer nicht nur in den Mesoporen, sondern auch auf der äußeren Filmoberfläche angebunden. Durch die oberflächengebundenen Polymere kann die Porenzugänglichkeit behindert und eine Untersuchung von Confinementeffekten auf die Polymere in Mesoporen erschwert werden. Um dieses Problem zu umgehen, wurde die Anbindung der Polymere an der Filmoberfläche durch eine milde CO_2 -Plasmabehandlung^[92] (Kapitel 8.2.15.) vor der Polymerisation unterbunden (Abbildung 55). Somit werden wenige Nanometer der äußeren Oberfläche, inklusive der organischen Funktionen zerstört. Als Vorlage für ein solches Protokoll dienten Arbeiten mit CO_2 -Plasma von Babu *et al.*^[92] (AG Schneider/ TU Darmstadt). Die Plasmabehandlung wurde gemeinsam mit Herrn Babu (AG Schneider/ TU Darmstadt) durchgeführt.

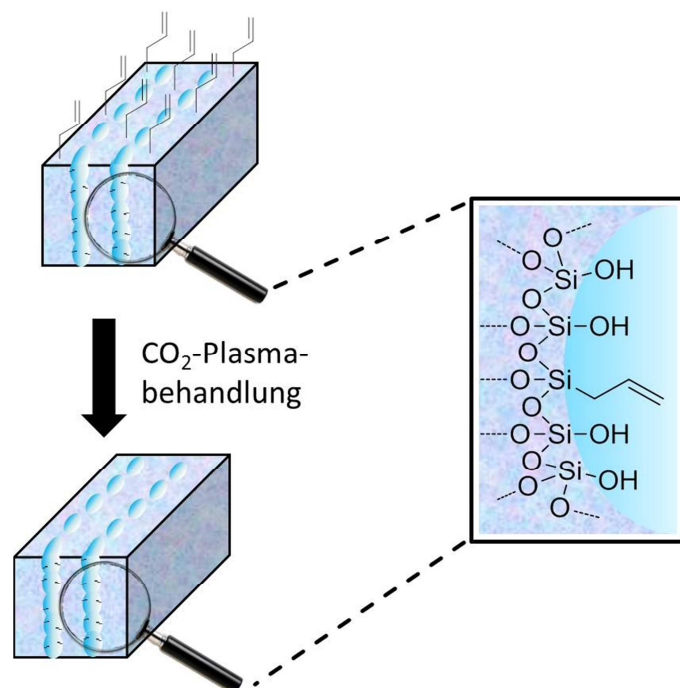


Abbildung 55: Schema zur Veranschaulichung der CO_2 -Plasmabehandlung von mesoporösen Allylsilicafilmen.

Somit wird eine Anbindung von Spiropyran- und Spirooxazinhomopolymeren nur in den Mesoporen ermöglicht (Kapitel 6.3.2., Abbildung 72).

6.2. Synthese & Charakterisierung des Spiropyran- und Spirooxazinpolymers

In dieser Arbeit sollten PSP-Nb (Spiropyranhomopolymer, Kapitel 8.7.2.) **(23)** und PSPO-Nb (Spirooxazinhomopolymer, Kapitel 8.7.2.) **(24)** über eine analoge Strategie, unter denselben Reaktionsbedingungen, an die Mesoporenwand angebunden werden. In der Literatur sind bisher meines Wissens nach keine spirooxazinhaltigen Homopolymere an Oberflächen bekannt. Ferner sind deshalb keine Vergleiche oberflächengebundener spiropyranhaltiger mit spirooxazinhaltigen Homopolymeren durchgeführt worden. Um dies zu erreichen, wurden zunächst die bekannten Syntheseprotokolle des Spiropyranhomopolymers (PSP-Nb) **(23)** von Samanta *et al.*^[75] und Benito-Lopez *et al.*^[124] optimiert (siehe Kapitel 8.6.2. und 8.7.2.). Anschließend wurden die erhaltenen Erkenntnisse auf die Synthese eines Spirooxazinhomopolymers (PSPO-Nb) **(24)** übertragen. In den folgenden Kapiteln (Kapitel 6.2.1. bis 6.2.5.) werden die Synthesewege und die Charakterisierung zu den Homopolymeren PSP-Nb **(23)** und PSPO-Nb **(24)** beschrieben.

6.2.1. Synthese und Schaltverhalten photochromer Eigenschaften von spiropyran- und spirooxazinhaltigen Monomeren

Zur Synthese des Nitrospiropyran- als auch des Spirooxazinmonomers, in Analogie zu Galvin *et al.*^[186], Keum *et al.*^[86] und Raymo *et al.*^[187], wird zunächst der korrespondierende Alkohol hergestellt (Abbildung 56 (16), (20)), der anschließend in einer EDC-Kupplung an die Norbornencarbonsäure (17) angebunden wird.

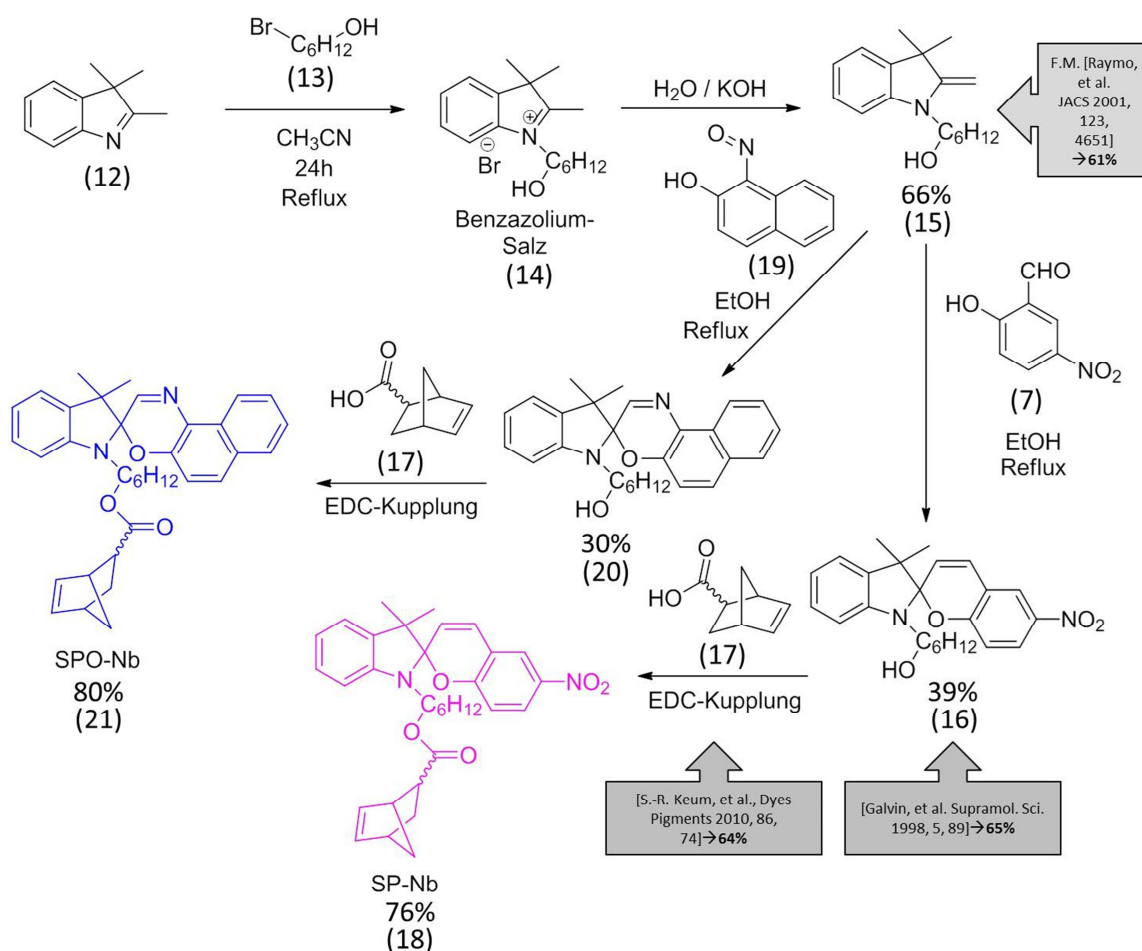


Abbildung 56: Synthesestrategien mit Ausbeuten für das Spiropyran- (SP-Nb/(18)) und das Spirooxazinnorbornenmonomer (SPO-Nb/(21)). Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

Bis zu den lichtresponsiven Alkoholderivaten ((16), (20)) verlaufen beide Syntheserouten für SP-Nb (18) und SPO-Nb (21) analog. Dazu wird im ersten Schritt 2,3,3-Trimethylindolenin (12) in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion an Bromhexanol (13) in Acetonitril umgesetzt. Dabei entsteht das

1-(5-Hydroxypentyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium bromid (**14**), welches wässrig extrahiert werden kann, um es unter basischen Bedingungen in die entsprechende Fischerbase (**15**) zu überführen. Die Ausbeute bis zu diesem Schritt beträgt 66 %, was eine leichte Verbesserung zu der in der Literatur von Raymo *et al.*^[187] erhaltenen Ausbeute von 61% darstellt (Kapitel 8.6.2.). Das 5-(3,3-dimethyl-2-methyleneindolin-1-yl)pentan-1-ol (**15**) kann nun entweder zur Synthese des Spiropyran- (SP-Nb) oder des Spirooxazinmonomers (SPO-Nb) ((**18**), (**21**)) verwendet werden. Diese Reaktion muss aufgrund der Reaktionsfreudigkeit der Fischer-Base direkt im Anschluss, unter Schutzgas und unter trockenen Bedingungen durchgeführt werden. Für den Spiropyranalkohol (**16**) wird hierfür eine Ausbeute von 65 % von Galvin *et al.*^[186] genannt, deren Syntheseroute über eine säulenchromatographische Aufreinigung führt. Säulenchromatographische Aufreinigungen, haben sich im Rahmen dieser Arbeit als nicht zielführend erwiesen, weil das Spiropyran mit den Kieselgelpartikeln in Wechselwirkung tritt und sich auf der Säule festsetzt, was zu Ausbeuteverlusten führt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte durch eine Umkristallisation eine maximale Ausbeute von 39 % der Komponente (**16**) für diesen Reaktionsschritt erzielt werden. Säulenchromatographische Aufreinigungen des Spiropyran- und Spirooxazinalkohols zeigen hier noch geringere Ausbeuten. Der Spiropyran- und der Spirooxazinalkohol ((**16**), (**20**)) werden nach Umkristallisation in einer EDC-Kupplungsreaktion zu den Norbornen-Monomeren (SP-Nb, (**18**) und SPO-Nb, (**21**)) umgesetzt.

Von Samanta *et al.*^[75] wurde 2008 erstmals das, in dieser Arbeit verwendete, Spiropyranornbornenmonomer (**18**) synthetisiert. Allerdings wurde in dieser Arbeit in der vorletzten Stufe der Spiropyranalkohol (**16**) mittels Umkristallisation aufgereinigt und das Endprodukt in ersten Versuchen über das Norbornencarbonsäurechlorid hergestellt. Die Verwendung eines Norbornencarbonsäurechlorids, erwies sich in diesen ersten Versuchen als synthetisch unpraktikabler als die EDC-Kupplung, da hier noch ein weiterer Reaktionsschritt anstand - und zwar die Synthese des Carbonsäurechlorids unter Verwendung von Thionylchlorid aus der Norbornencarbonsäure. Die Handhabung und Ausbeuten einer EDC-Kupplung, für die gewünschte Norbornenanbindung erzielten bessere Ergebnisse. Samanta *et al.*^[84] konnten das SP-Nb (**18**) mit einem Hexylspacer zwischen Spiropyran- und Norbornencarbonsäureeinheit mit einer Ausbeute von 61 % über das Norbornen-Carbonsäurechlorid und den Spiropyranalkohol (**16**) herstellen (letzte Stufe SP-Nb, Abbildung 56). Im Vergleich dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit über die verwendete EDC-Kupplung an der Norbornencarbonsäure (**17**) eine Ausbeute von 76 % erzielt (Kapitel 8.6.2.). Für das Spirooxazinmonomer (SPO-Nb, **21**) wurde ab der Synthese des korrespondierenden Spirooxazinalkohols (**20**) jeder Reaktionsschritt meines Wissens nach erstmals durchgeführt

und dabei ein Umkristallisationsverfahren für den Spirooxazinalkohol (**20**) entwickelt und schrittweise optimiert, um so die Ausbeute zu verbessern. Letztendlich wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Teilausbeute von 30 % für den Reaktionsschritt zur Herstellung des Spirooxazinalkohols (**20**) erreicht. Die EDC-Kupplung erwies sich auch für das SPO-Nb, wegen der einfacheren Reaktionsführung und guten Ausbeute, im Vergleich zur Reaktion mit dem Norbornencarbonsäurechlorid als praktischer. Das SPO-Nb (**21**) konnte mit einer Ausbeute von (80 %) aus dem Spirooxazinalkohol (**20**) erhalten werden. Über alle Synthesestufen wurde für SPO-Nb (**21**) eine Gesamtausbeute von 16 % und für SP-Nb (**18**) eine Gesamtausbeute von 20 % erzielt. Die zugehörigen NMR-Spektren der Monomere SP-Nb (**18**) und SPO-Nb (**21**) werden in den Kapiteln 8.6.2. und 8.6.3. gezeigt.

Zur Analyse der lichtresponsiven Eigenschaften der Monomere SP-Nb (**18**) und SPO-Nb (**21**) wurden ihre UV/Vis-Absorptionsspektren gelöst in DMF (Abbildung 57) aufgenommen.

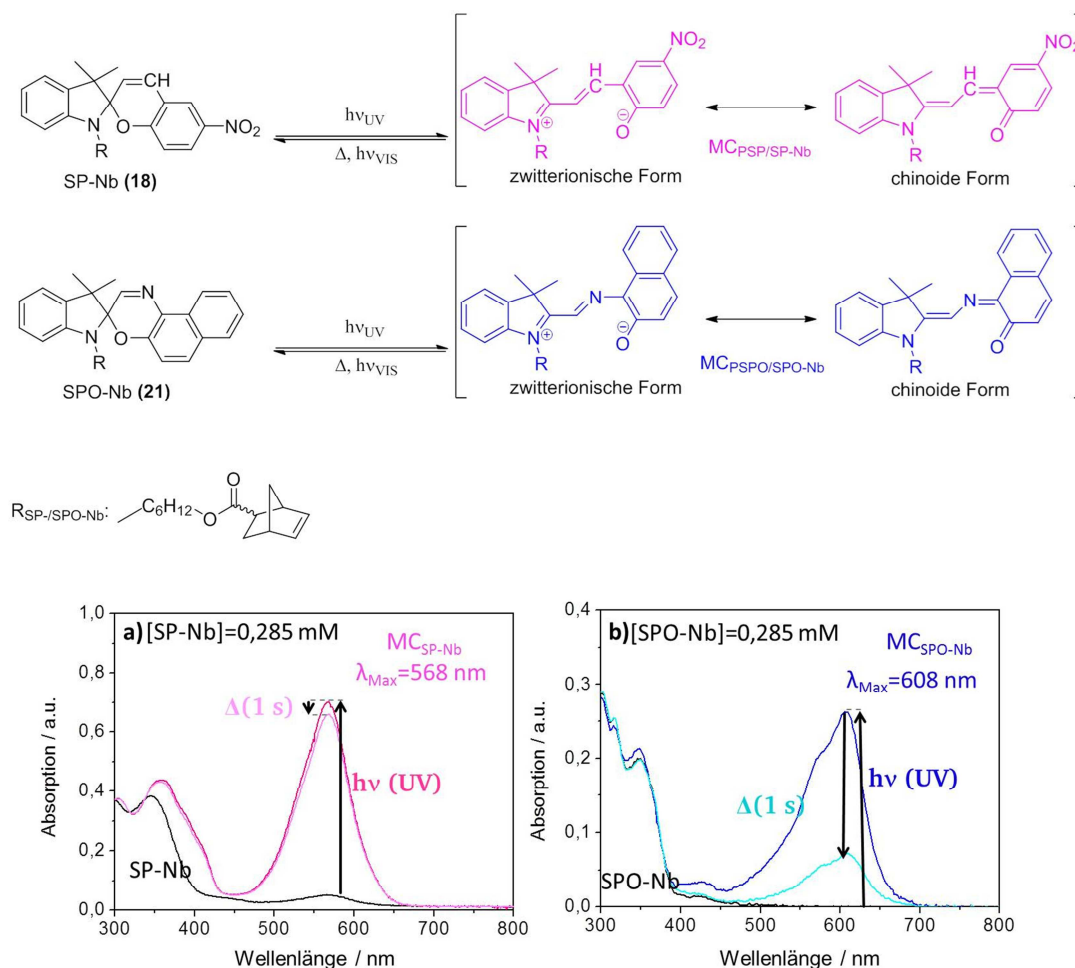


Abbildung 57: UV/Vis-Absorptionsspektren des a) Spiropyran- (**18**) (SP-Nb) bzw. des b) Spirooxazinmonomers (**21**) (SPO-Nb) (b). Die y-Achsen in a) und b) sind unterschiedlich skaliert. Die Konzentration beider Monomere beträgt 0,285 mM in DMF. Die genauen Belichtungsbedingungen sind in Kapitel 8.2.3. und Kapitel 8.2.4. zusammengefasst. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

Als Lösungsmittel wurde für die UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen DMF ausgewählt, da sich während der Polymersynthese herausstellte, dass sich die Homopolymere (Kapitel 6.2.2.) nur in DMSO und DMF gut lösen. Somit können die UV/Vis-Absorptionsspektren und die UV/Vis-spektroskopischen kinetischen Untersuchungen der Photoschaltung (Kapitel 6.2.3.) und zur UV-Alterung (Kapitel 6.2.5.) der Monomere SP-Nb (**18**) und SPO-Nb (**21**) und Homopolymere PSP-Nb (**23**) und PSPO-Nb (**24**) miteinander verglichen werden.

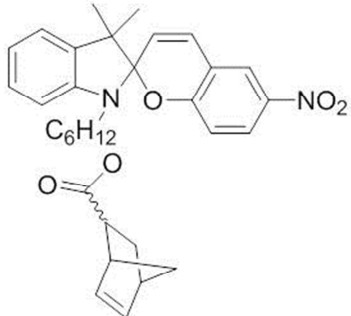
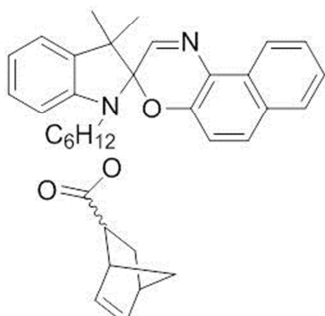
Nach Lagerung von mindestens 48 h im Dunkeln sind im Absorptionsspektrum des Spiropyranmonomers SP-Nb (**18**) bei den Wellenlängen 270 nm und 345 nm, die, laut Literatur,^[188] zu den π - π^* -Übergängen korrespondierenden Signale der Indol und der Benzopyran-Einheit gehören, zu beobachten. Nach einer Lagerung der Proben für mindestens 24 h im Dunkeln ist für das Spiropyranmonomer SP-Nb (**18**) kaum noch eine Absorption (7 % des Maximalwerts nach UV-Belichtung) und für das Spirooxazinmonomer SPO-Nb (**21**) keine Absorption der Merocyaninform bei $\lambda_{MC/SP-Nb} = 568$ nm bzw. $\lambda_{MC/SPO-Nb} = 608$ nm vor UV-Belichtung sichtbar. Das Spiropyranmonomer SP-Nb (**18**) zeigte in DMF nach UV-Belichtung (exakte Belichtungsbedingungen siehe Kapitel 8.2.3. und 8.2.4.) zudem ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 568$ nm (Abbildung 59 a)) das der Merocyaninform zugeordnet wird, was Literaturergebnissen von Ratner *et al.*^[189] entspricht. Hier tritt bei dem Spiropyranmonomer SP-Nb (**18**) im polaren *N,N*-Dimethylformamid als Lösungsmittel ein solvatochromer Effekt auf. Dieser führt dazu, dass das Spiropyranmonomer SP-Nb (**18**) bereits vor der Belichtung zu einem kleinen Anteil in Lösung in die Merocyaninform übergeht.^[190] Wie in Abbildung 57 a) zu sehen ist, tritt bereits vor Belichtung nach Lagerung der Monomerlösung für 48 h im Dunkeln eine Absorption der Messlösung bei $\lambda = 568$ nm auf, worin sich der solvatochrome Effekt, der von Ratner *et al.*^[189] beschrieben wurde, bestätigt. Hier liegt SP-Nb (**18**) bereits zu kleinen Teilen (7 % der Absorptionsbande nach UV-Belichtung) in der Merocyaninform vor.

Für das Spirooxazinmonomer SPO-Nb (**21**) wurde bei $\lambda = 608$ nm ein für die korrespondierende Merocyaninform charakteristisches Absorptionsmaximum (Abbildung 59 b)) in DMF detektiert, ebenfalls in Übereinstimmung mit der Literatur für 9-Hydroxy-1,3,3-trimethylspiro[indolin-2,3 [3H]naphtha[2,1-b]-1,4oxazin].^[191]

Die schon in Abbildung 57 sichtbare, für SP-Nb (**18**) und SPO-Nb (**21**) unterschiedlich schnelle Abnahme der Merocyanin-Absorption bei 568 nm (SP-Nb, (**18**)) und 608 nm (SPO-Nb, (**21**)), wurde mit dem in Kapitel 6.2.1. dargestellten Messdaten (Abbildung 59) genauer in Bezug auf die Schaltkinetik der lichtresponsiven Monomere (SP-Nb (**18**) und SPO-Nb (**21**)) untersucht (Tabelle 4). Mit dem in Kapitel 3.3. erläuterten Versuchsaufbau (siehe auch

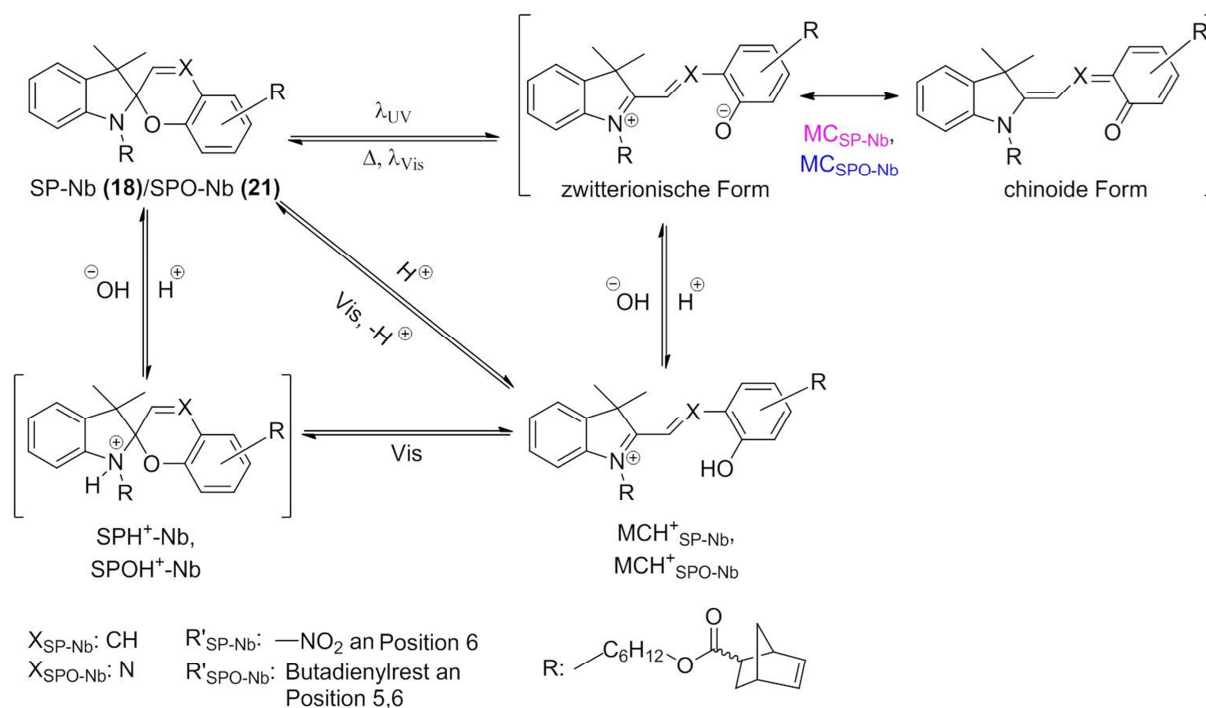
Kapitel 8.2.3 und 8.2.4.) wurden kinetische Untersuchungen (Tabelle 4) der UV-Schaltung (k_{UV}) in die Merocyaninform, sowie der thermisch- (k_{therm}) und Vis-induzierten Rückschaltung (k_{vis}) in die Spiropyran- bzw. Spirooxazininform durchgeführt. Eine Übersicht über die, im Rahmen dieser Arbeit, durchgeführten Schaltexperimente ist in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Übersicht der untersuchten zeitabhängigen Absorptionsänderungen an SP-Nb (**18**) (UV: $\lambda=320-400$ nm/Vis: $\lambda=550$ nm) und SPO-Nb (**21**) (UV: $\lambda=320-400$ nm) in DMF.

Verwendete Moleküle	Strukturformel	Durchgeführte UV/Vis-Experimente zur Schaltkinetik
6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (SP-Nb / (18))		UV-induzierte Schaltung ($\lambda=320-400$ nm, $h\nu=11,8$ mWcm ⁻²)
		Thermische Rückschaltung (295 K)
		Vis-induzierte Rückschaltung ($\lambda=550$ nm, $h\nu=30,6$ mWcm ⁻²)
		UV-Alterung unter N ₂ - und Luft-Atmosphäre ($\lambda=320-400$ nm, $h\nu=11,8$ mWcm ⁻²)
6-(3,3-Dimethylspiro[indolin-2,3'-naphtho[2,1-b][1,4]oxazin]-1-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (SPO-Nb / (21))		UV-induzierte Schaltung ($\lambda=320-400$ nm, $h\nu=11,8$ mWcm ⁻²)
		Thermische Rückschaltung (295 K)
		UV-Alterung unter N ₂ - und Luft-Atmosphäre ($\lambda=320-400$ nm, $h\nu=11,8$ mWcm ⁻²)

Für SPO-Nb (**21**) war die Durchführung der Rückschaltung von der Merocyanin- in die Spiroform über Vis-Belichtung (k_{vis}) aufgrund des sehr schnellen thermischen Rückschaltens (k_{therm}) bei Raumtemperatur nicht möglich. Die Rückschaltung mit sichtbarem Licht (Vis-Rückschaltung, (k_{vis})) wurde deshalb nur für SP-Nb (**18**) untersucht. In Abbildung 58 befindet sich ein allgemeines Schaltschema, auf Basis von Arbeiten von Klajn *et al.*^[74] und

Larkowska *et al.*^[191], das den Einfluss der Stimuli Licht, Temperatur und *pH*-Wert auf Spiropyrane und Spirooxazine zusammenfasst.



Verbindung	Absorptionsmaximum	Funktionelle Gruppe	<i>pK_s</i> -Werte
SP-Nb (18)	345 nm		
SPO-Nb (21)	348 nm		
MC _{SP-Nb}	568 nm	MC _{SP-Nb} - Hydroxylgruppe	7,15
MC _{SPO-Nb}	608 nm	MC _{SPO-Nb} - Hydroxylgruppe	9,57

Abbildung 58: Zusammenfassung photochromer, acidochromer und thermochromer Reaktionen von Spiropyranen und Spirooxazinen auf Basis von Arbeiten von Klajn *et al.*^[74] und Larkowska *et al.*^[191]. Die *pK_s*-Werte wurden aus der Literatur entnommen.^[192] Absorptionsmaxima der Merocyanin- und Spirospesies stammen aus eigenen UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen (Abbildung 57). Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

Für beide Monomere SP-Nb (18) und SPO-Nb (21) werden die Anpassung der Messdaten zu zeitabhängigen Merocyanin-Absorption bei 568 nm (SP-Nb, (18)) und 608 nm (SPO-Nb, (21)) für alle Schaltvorgänge unter UV- bzw. Vis-Belichtung und bei Raumtemperatur mit Kinetik erster Ordnung durchgeführt werden (siehe Kapitel 3.2.). Allgemein muss darauf hingewiesen werden, dass Literaturdaten nicht exakt mit den, in dieser Arbeit ermittelten, Schaltgeschwindigkeiten verglichen werden können. Der Grund dafür ist, dass das Schaltverhalten immer von der jeweils verwendeten Lichtquelle, Polymerzusammensetzung,

Lösungsmittel, Messtemperatur, etc. abhängig ist. Die berechneten Zeitkonstanten sind in Tabelle 4 zusammengefasst und die zugehörigen Messdaten sind in Abbildung 59 a) – d) dargestellt. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Rückschaltung unter Vis-Belichtung (k_{vis}) und unter thermischen Bedingungen (k_{therm}), als auch die für UV-Schaltung (k_{uv}) von der Spiro- in die Merocyaninform wurden analog zu den Arbeiten in der Dissertation von Helge Schenderlein (AK Biesalski, TU Darmstadt) ebenfalls nach einer Kinetik erster Ordnung berechnet.^[87] Die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten zur Schaltung in Tabelle 4 wurden aus den Mittelwerten von jeweils drei Messungen derselben Lösung gebildet.

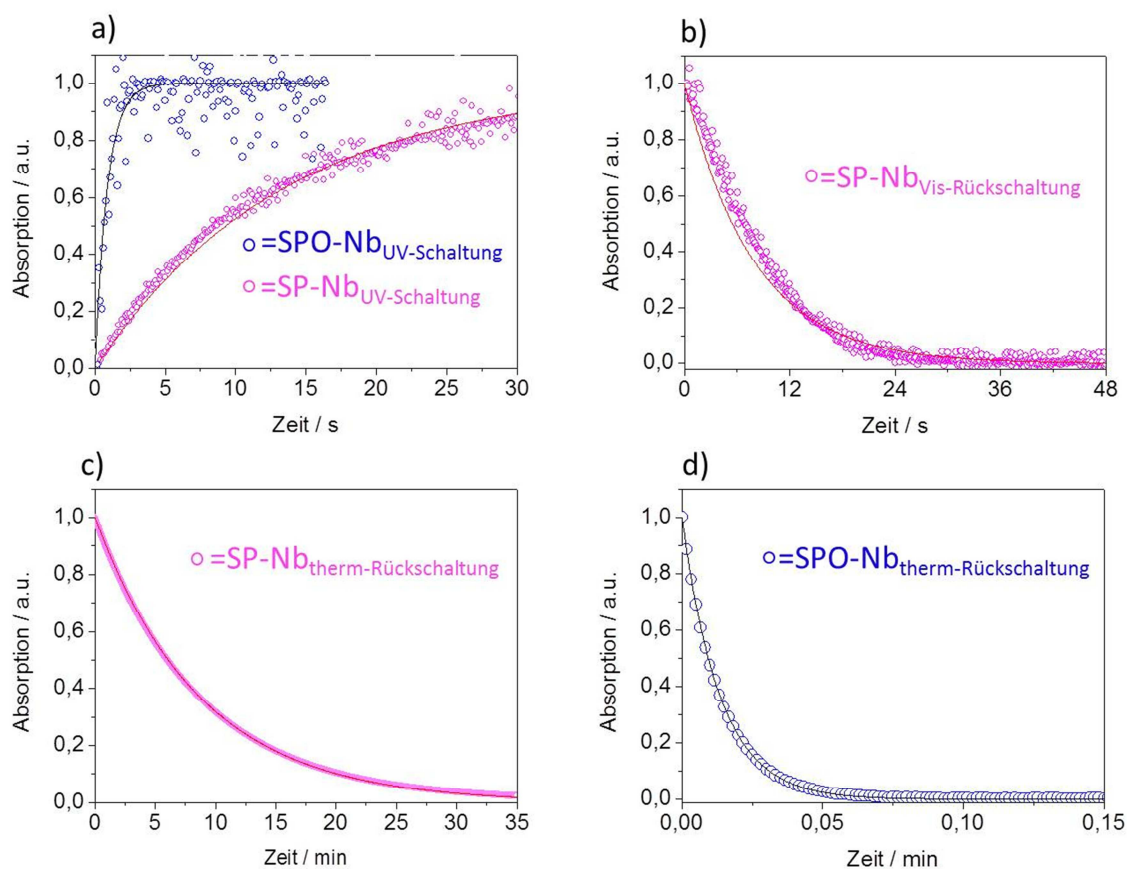


Abbildung 59: UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen zur Schaltkinetik von SP-Nb (**18**) (magentafarben) und SPO-Nb (**21**) (blau). Daten zur kinetischen Betrachtung der a) durch UV-Belichtung induzierten Bildung (k_{uv}) der Merocyaninform, b) Daten zur induzierten Rückschaltung (k_{vis}) in die Spiroform mit sichtbarem (Vis) Licht aus der Merocyaninform in die Spiroform c) Daten zur thermischen Rückschaltung (k_{therm}) von SP-Nb (**18**) d) Kinetik der thermischen Rückschaltung (k_{therm}) von Merocyaninform zu SPO-Nb (**18**). Die Regressionskurven zu den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in rot und schwarz über die entsprechenden Messdaten gelegt. Die Originaldaten befinden sich exemplarisch in Abbildung 66. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

Tabelle 4: Geschwindigkeitskonstanten der Schaltvorgänge im Spiropyran- **(18)** und Spirooxazinmonomer **(21)** 0,285 mM in DMF unter Luftatmosphäre. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

Verbindung	k_{UV} / s^{-1}	k_{therm} / s^{-1}	k_{vis} / s^{-1}
SP-Nb (18)	$0,066 \pm 0,009$	$0,002 \pm 0,0002$	$0,116 \pm 0,009$
SPO-Nb (21)	$1,500 \pm 0,043$	$1,257 \pm 0,048$	-

Im Methodenteil in Kapitel 3.3. wurden bereits die Gleichungen (3-8) und (3-9) aufgeführt anhand derer die linearen Regressionen durchgeführt wurden, die zu Abbildung 59 und den Werten für die Geschwindigkeitskonstanten in Tabelle 4 geführt haben. Tabelle 4 stellt die dazugehörigen Geschwindigkeitskonstanten aller untersuchten Schaltvorgänge vergleichend dar.

k_{UV} für SP-Nb und SPO-Nb in DMF

Die Werte in Tabelle 4 zeigen, dass die Ringöffnung des Spirooxazins SPO-Nb **(21)** zwischen Spiroform und Merocyaninform (k_{UV}) um etwa zwei Größenordnungen schneller ablaufen, als die für SP-Nb **(18)**. Dieser Sachverhalt wurde schon von Krongauz *et al.*^[73] für 8 μ m dünne Filme aus Mischungen von 1,3,3-Trimethyl-spiro(indolin-2,3'-naphtoxazin) bzw. 1-(β -Hydroxyethyl)-3,3-dimethyl-6'-nitrospiro(indolin-2,2'-benzopyran) jeweils zu 10 Gewichtsprozent mit Polymethylmethacrylat (PMMA) beschrieben.^[73] Die UV-Hin- (k_{UV}) und die thermische Rückschaltung (k_{therm}) (siehe nächster Abschnitt) für das SPO-Nb **(21)** in DMF verlaufen mit ähnlicher Geschwindigkeit ($k(\text{SPO-Nb})_{UV} = 1,500 \text{ s}^{-1} \pm 0,043 \text{ s}^{-1}$, $k(\text{SPO-Nb})_{therm} = 1,257 \text{ s}^{-1} \pm 0,048 \text{ s}^{-1}$). Zu beachten ist, dass die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten (k_{vis} und k_{UV}) für Spiropyrane und Spirooxazine immer von den Quanteneffizienzenunterschieden ($\phi_{Spiropyran} \gg \phi_{Spirooxazin}$)^[121] der charakterisierten Spiroverbindungen abhängen. Je höher die Quanteneffizienz, desto mehr verschiebt sich das chemische Gleichgewicht photoinduziert zwischen Merocyanin und Spiroform, bei derselben Flussdichte des eingestrahlt Lichtes definierter Wellenlänge. Damit sind die verwendeten Belichtungsintensitäten maßgeblich für die hier erhaltenen Ergebnisse der Geschwindigkeitskonstanten, da wir hier eine Kinetik erster Ordnung vorliegen haben.

k_{therm} für SP-Nb und SPO-Nb in DMF

Die Halbwertszeit für die thermische Rückschaltung (k_{therm}) aus der Merocyaninform in die Spiroform des ROMP-Monomers SP-Nb **(18)** beträgt 6,1 min, wie aus Abbildung 59 c)

entnommen werden kann. Im Vergleich dazu beträgt die Halbwertszeit für die thermische Rückschaltung (k_{therm}) aus der Merocyaninform in die Spiroform des ROMP-Monomers SPO-Nb (**21**) beträgt 0,01 min, wie aus Abbildung 59 d) entnommen werden kann. Vergleicht man (k_{therm}) für SP-Nb (**18**) (Abbildung 59 c)) mit (k_{therm}) für SPO-Nb (**21**) so fällt auf, dass die thermische Rückschaltung (k_{therm}) für das SPO-Nb (**21**) um Faktor ~ 600 schneller, als beim Spiropyranmonomer SP-Nb (**18**) verläuft. Die UV-Schaltung (k_{UV}) des SPO-Nb (**21**) ist sechsmal schneller, als bei SP-Nb (**18**). Interessanterweise läuft beim Spiropyran (**18**) die thermische Rückschaltung (k_{therm}) zwei Größenordnungen langsamer ab, als die UV-lichtinduzierte Reaktion (k_{UV}) in die Merocyaninform.

Von Wilkinson *et al.*^[193] wurden die photochromen Eigenschaften verwandter Spirooxazinderivate untersucht, wobei Lebensdauern der „Photomerocyaninform“ des Spirooxazins von wenigen Sekunden ermittelt wurden. Dies entspricht der hier beobachteten thermischen Rückschaltung (k_{therm}) der Merocyaninform in die Spiroform von SPO-Nb (**21**) bei Raumtemperatur.

Wie Ratner *et al.*^[190] bereit beschrieben haben, tritt bei dem Spiropyranmonomer (**18**) im polaren *N,N*-Dimethylformamid als Lösungsmittel ein solvatochromer Effekt auf. Dieser führt dazu, dass das Spiropyranmonomer SP-Nb (**18**) bereits vor der Belichtung zu einem kleinen Anteil in Lösung in die Merocyaninform übergeht.^[190] Wie in Abbildung 57 a) zu sehen ist, tritt bereits vor Belichtung nach Lagerung der Monomerlösung für 48 h im Dunkeln eine Absorption der Messlösung bei $\lambda = 568$ nm auf, worin sich der solvatochrome Effekt, der von Ratner *et al.*^[190] beschrieben wurde, bestätigt. Zu berücksichtigen ist allerdings, dass sich Ratner *et al.*^[190] auf eine etwas andere Molekularstruktur des Spiropyrans beziehen. Hier liegt SP-Nb (**18**) bereits zu kleinen Teilen (7 % der Absorptionsbande nach UV-Belichtung) in der Merocyaninform vor.

k_{Vis} für SP-Nb und SPO-Nb in DMF

Die Vis-Rückschaltung (k_{Vis}) für das Spiropyranmonomer SP-Nb (**18**) verläuft nach einer Kinetik erster Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstante von $0,116 \pm 0,009$ s⁻¹ (Tabelle 4, Abbildung 59 b)). Die Vis-Rückschaltung (k_{Vis}) für SPO-Nb (**20**) kann aufgrund der Geschwindigkeit der thermischen Rückschaltung des SPO-Nb (**20**) von $k(\text{SPO-Nb})_{therm} = 1,257$ s⁻¹ \pm 0,048 s⁻¹ nicht gemessen werden. Etwa doppelt so schnell (0,26 s⁻¹) verläuft die Vis-Rückschaltung (k_{Vis}) in Spiropyran-enthaltenen trockenen P(DMAA₉₂-co-NSP₄-co-MABP₄)-Netzwerke mit einem Spiropyrananteil von 4 mol% in Arbeiten von Helge Schenderlein *et al.*^[87]. Die Messungen unterscheiden sich zu den hier

durchgeführten jedoch in vier Parametern der Durchführung. Die Messungen wurden an Luft und nicht unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Außerdem wurde mit einer deutlich höheren Lampenleistung (300 mW/cm^2) gearbeitet und im Gegensatz zu dem hier vorliegenden Aufbau nicht nur mit einer Wellenlänge selektiv mit sichtbarem Licht bestrahlt.^[88] Zusätzlich wurde bei den Untersuchungen von Helge Schenderlein zur Schaltkinetik der $\text{P(DMAA}_{92}\text{-co-NSP}_4\text{-co-MABP}_4\text{)}$ -Netzwerke nicht in DMF, sondern in Wasser bzw. Wasser/Dioxan-Gemischen gemessen. Allgemein erwartet man für photochrome Verbindungen in starren Polymermatrizes eine langsamere Schaltkinetik, als in Lösung.^[194] Auf der Basis der hier diskutierten UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften und der Synthese von SP-Nb (**18**) und SPO-Nb (**21**) werden in den folgenden beiden Teilkapiteln 6.2.2. und 6.2.3. die Homopolymere PSP-Nb (**23**) und PSPO-Nb (**24**) diskutiert. Zunächst wird analog zu Kapitel 6.2.1. die Synthese und anschließend die UV/Vis-spektroskopische Charakterisierung beschrieben.

6.2.2. Herstellung der Spiropyran- und Spirooxazinlösungspolymere

Die Synthese der Lösungspolymere (PSP-Nb 23/ PSPO-Nb 24) des Spiropyran- (SP-Nb, 18) und des Spirooxazinnorbornens (SPO-Nb, 21) wurden über eine Ringöffnungsmetathese-Polymerisation in Dichlormethan unter Verwendung eines *N*-Grubbs-Hoveyda-Typ Katalysator (22) durchgeführt. Dieser wurde von Roman Savka aus der Arbeitsgruppe von Prof. Plenio an der TU-Darmstadt für unser gemeinsames Forschungsprojekt hergestellt und zur Verfügung gestellt.^[113] Die Polymerisation erfolgte durch Hinzugeben der Katalysator-Stammlösung auf die mesoporösen Allylsilicafilme, Entnahme der Katalysatorlösung nach 5 min, mehrfachen Spülens mit trockenem Dichlormethan unter Inertgas und anschliessender Zugabe der Monomerlösung. Die Polymere bilden sich dabei über dem Film mit angebundenem Katalysator, was auf noch vorhandenen ungebundenen Katalysator hindeutet. Das das Lösungspolymer extrahiert werden kann, wurde die Aufreinigung nicht weiter intensiviert. Nach 90 min wurde die Reaktion durch Zugabe von Ethylvinylether beendet (Abbildung 60).

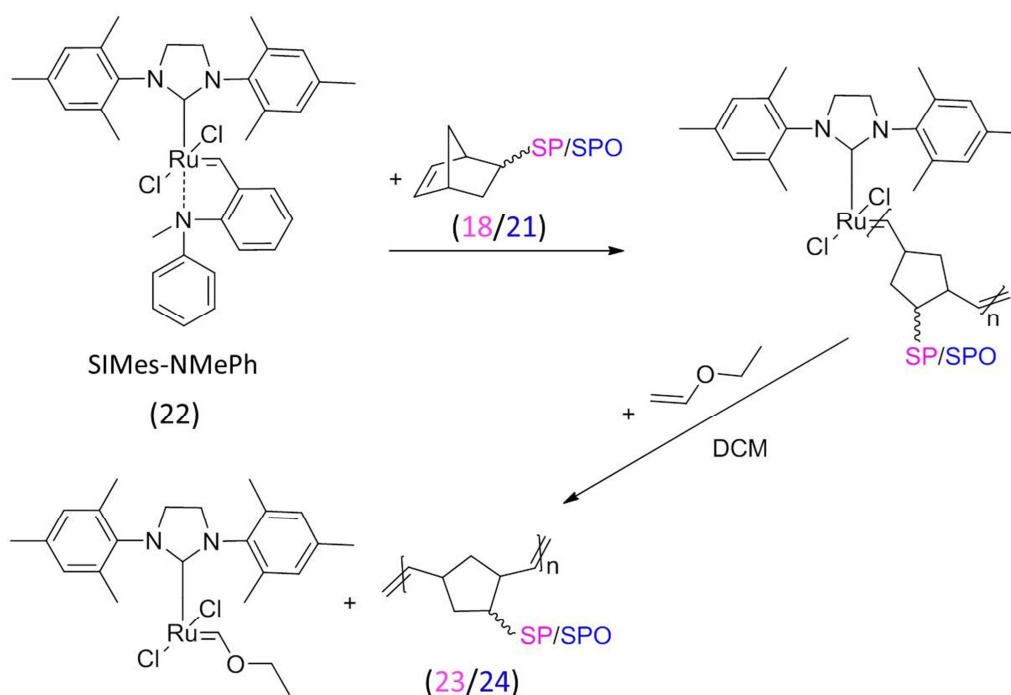


Abbildung 60: Ringöffnungsmetathese-Polymerisation des Spiropyran- (SP-Nb, 18) und des Spirooxazinmonomers (SPO-Nb, 21) in DCM.

Die Lösungspolymere (PSP-Nb (23), PSPO-Nb (24)) wurden nach dem Abbruch der Ringöffnungsmeathese-Polymerisation in Methanol ausgefällt. Monomere (SP-Nb (18),

SPO-Nb (21)) und Katalysator (**SIMes-NMePh (22))** sind gut in Methanol löslich. Das Lösungspolymer (**PSP-Nb (23)**, **PSPO-Nb (24))** musste im Anschluss direkt abzentrifugiert und in *N,N*-Dimethylformamid gelöst werden, da diese sonst nach kurzer Zeit nicht mehr löslich waren. Die Stammlösungen in *N,N*-Dimethylformamid wurden im Tiefkühlschrank bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Dunkeln gelagert. Die so erhaltenen Lösungspolymere zeigen gemäß GPC-Messung (Kapitel 8.2.5.) Molmassen im Bereich von $1,37\text{--}6,68 \cdot 10^4\text{ g/mol}$ Gewichtsmittel des Molekulargewichts (Tabelle 5). Die Polydispersitätswerte liegen zwischen 1,22 und 1,61. Lediglich der *PDI* von 1,61 ist relativ hoch für lebende und kontrollierte Ringöffnungsmetathese-Polymerisationen da man hier *PDI*s $< 1,5$ erwarten sollte.^[195] Dabei liegen die Polymer-Gewichtsmittel für **PSP-Nb (23)** im Bereich von $3,15 \times 10^4\text{ g/mol}$ bis $6,68 \times 10^4\text{ g/mol}$ beziehungsweise für **PSPO-Nb (24)** zwischen $1,37 \times 10^4\text{ g/mol}$ und $1,49 \times 10^4\text{ g/mol}$ (Tabelle 5).

Tabelle 5: Übersichtstabelle der Ergebnisse aus Gel-Permeations-Chromatographie der Lösungspolymere die nach Polymerisation an mesoporösen Filmen entstanden. Experimentelle Parameter können Kapitel 8.2.5. entnommen werden. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

Probe	Probename	$M_w/\text{g mol}^{-1}$	$M_n/\text{g mol}^{-1}$	<i>PDI</i>
PSP-Nb	FKLBII_30_SP	$6,68 \times 10^4$	$4,16 \times 10^4$	1,61
PSP-Nb (Plasma)	FKLBII_30_SP_Pla	$3,15 \times 10^4$	$2,27 \times 10^4$	1,39
PSPO-Nb	FKLBII_30_SPO	$1,37 \times 10^4$	$1,14 \times 10^4$	1,20
PSPO-Nb (Plasma)	FKLBII_30_SPO_Pla	$1,49 \times 10^4$	$1,22 \times 10^4$	1,22

Die ^1H -NMR-Spektren des **PSPO-Nb (24)** bzw. **PSP-Nb (23)** sind im Detail in Kapitel 8.7.2 dargestellt (Abbildung 107 und Abbildung 108).

6.2.3. UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen der Lichtresponsivität des Spiropyran- und Spirooxazinhomopolymers in Lösung

Durch die Ringöffnungsmetathese-Polymerisationen (ROMP) spiropyranhaltiger Norbornenderivate zu Homopolymeren kann eine maximal hohe Dichte (100 mol%^[127] bzw. im Fall bifunktionaler Monomere 200 mol%^[85] Spiropyraneeinheiten) lichtresponsiver Funktionen, bezogen auf die Gesamtpolymerketteneinheiten erreicht werden. In diesem Hinblick ist die ROMP der radikalischen Polymerisation von Spiropyranderivaten überlegen, da hier bisher nur Copolymere mit geringeren Spiropyrananteilen von bis zu 15 mol% erzielt werden konnten.^[87] Vergleichbare Spirooxazinhomopolymere sind meines Wissens nach für unser Spirooxazinsystem noch nicht literaturbekannt.^[72] Besonders interessant ist, wie sich das Homopolymer, verglichen mit dem Monomer, in der Schaltkinetik verhält, da hier nach der Polymerisation Effekte, wie die Stapelung^[196] der Merocyanineinheiten oder eine Verschiebung der Photoermüdungseigenschaften^[197] stattfinden können. Dies wiederum beeinflusst dann die Steuerbarkeit von Oberflächen- oder Membranporenzugänglichkeitseigenschaften.

Für UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen der Polymere wurden die Polymer-Stammlösungen in *N,N*-Dimethylformamid zunächst so verdünnt, dass in den Absorptionsspektren bei einer Wellenlänge von 568 nm (PSP-Nb / **(23)**) bzw. 608 nm (PSPO-Nb / **(24)**) die Absorptionsintensität der Merocyaninform unter Gleichgewichtsbedingungen (48 h im Dunkeln gelagert bei Raumtemperatur) identisch mit der der Monomerlösungen ist. Dabei wurde für das Spiropyranpolymer PSP-Nb **(23)** eine Konzentration von 0,88 μM ($M_w = 3,15 \times 10^4$ g/mol) und für das Spirooxazinpolymer PSPO-Nb **(24)** eine Konzentration von 1,82 μM ($M_w = 1,49 \times 10^4$ g/mol) eingestellt. Wenn die Konzentrationen für die Monomere und Polymere auf eine Konzentration der schaltbaren Spiropyran- bzw. Spirooxazineinheiten umgerechnet werden, so wird ein Wert von 0,5 mM für die Polymere **(23/24)** und einen Wert von 0,3 mM für die Monomere **(18/21)** erhalten. Die scheinbar höher eingesetzte effektive Konzentration von 0,3 mM der Spiroeinheiten aus den Polymeren (PSP-Nb **(23)** und PSPO-Nb **(24)**) in DMF resultiert aus der nicht vollständigen Trocknung vor der Einwaage (Stammlösung, siehe Kap. 6.2.2), da diese ansonsten erfahrungsgemäß nicht wieder gelöst werden konnten. Somit ist der Fehler in der Polymerkonzentrationsangabe relativ groß.

Wie aus dem Absorptionsspektrum des Spiropyranpolymers (**PSP-Nb, 23**) (Abbildung 61 a)) ersichtlich ist, wird bereits vor Belichtung ein kleines Signal bei $\lambda = 568$ nm (Abs. = 0,01 a.u.) gemessen. Dies spricht für eine Verschiebung des Gleichgewichts zur Merocyaninform, im Vergleich zum Monomer, bereits im Dunkeln (Lagerung im Dunkeln von 24 h). Diese

Beobachtung wird durch theoretische Berechnungen aus dem Arbeitskreis von Prof. Müller Plathe *et al.*^[198] (TU Darmstadt) bekräftigt. Diese Studie zeigt, dass in polaren Lösungsmitteln, wie Wasser, die Merocyaninform stabilisiert wird.

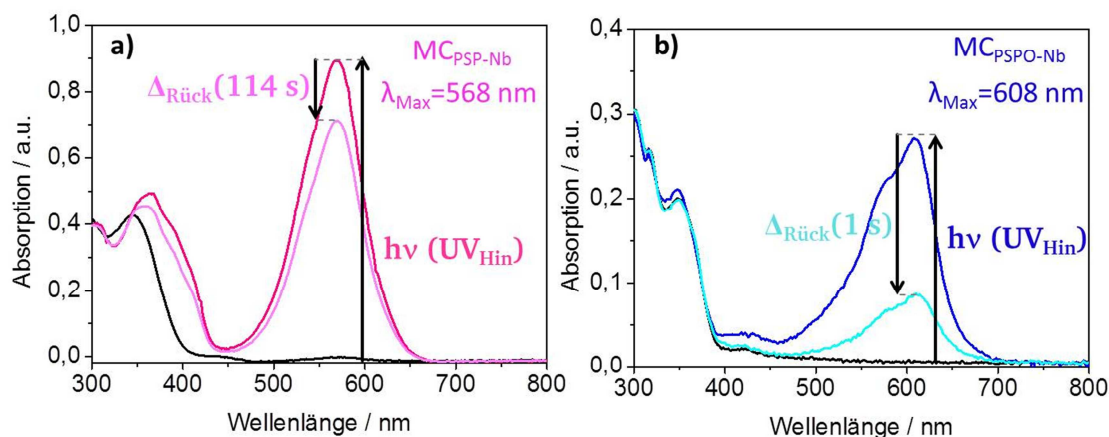


Abbildung 61 : UV/Vis-Absorptionsspektren des Spiropyran- (**23**) bzw. des Spirooxazinpolymers (**24**) in DMF. Die y-Achsen in a) und b) sind unterschiedlich skaliert. [PSP-Nb]=8,8 μ M und [PSPO-Nb]=18,2 μ M in DMF eingesetzt. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

Die Absorptionsspektren der Polymere PSP-Nb (Abbildung 61 a)) und PSPO-Nb (Abbildung 61 b)) zeigen jeweils ein Absorptionsmaximum bei 568 nm für PSP-Nb (Vergleich: SP-Nb (**18**), Abbildung 57 a), $\lambda = 568$ nm) und bei 608 nm für PSPO-Nb (Vergleich: SPO-Nb (**21**), Abbildung 57 b), $\lambda = 608$ nm). Das beobachtete Absorptionsmaximum bei $\lambda = 608$ nm der Merocyaninform von SPO-Nb (**21**) und PSPO-Nb (**24**) deckt sich mit den Beobachtungen von Ratner *et al.*^[190] die in polarem Lösungsmittel dieses bei $\lambda = 600$ – 610 nm beobachtet haben. Es fällt auf, dass die Rückschaltung aus der Merocyaninform in die Spiroform (k_{therm}) nach 1 s Rückreaktionszeit bei 298 K im Fall des Spirooxazinpolymers (Abbildung 61 b)), türkis vs. blau) zu 2/3 abgelaufen ist, während diese für das Spiropyran (hell rosa vs. dunkel rosa Abbildung 61 a)) nach 114 s zu 1/5 der ursprünglichen Absorption abgelaufen ist. Dies zeigt auch bereits eine etwas schnellere Schaltung für die monomere Spirooxazininform PSP-Nb (**21**), im Vergleich zum Spiropyranmonomer SP-Nb (**18**).

Um Schaltkinetiken zu ermitteln wurden das PSP-Nb (**23**) und das PSPO-Nb-Homopolymer (**24**) mittels UV/VIS-Spektroskopie unter Belichtung untersucht, wie im Folgenden dargestellt (Abbildung 62).

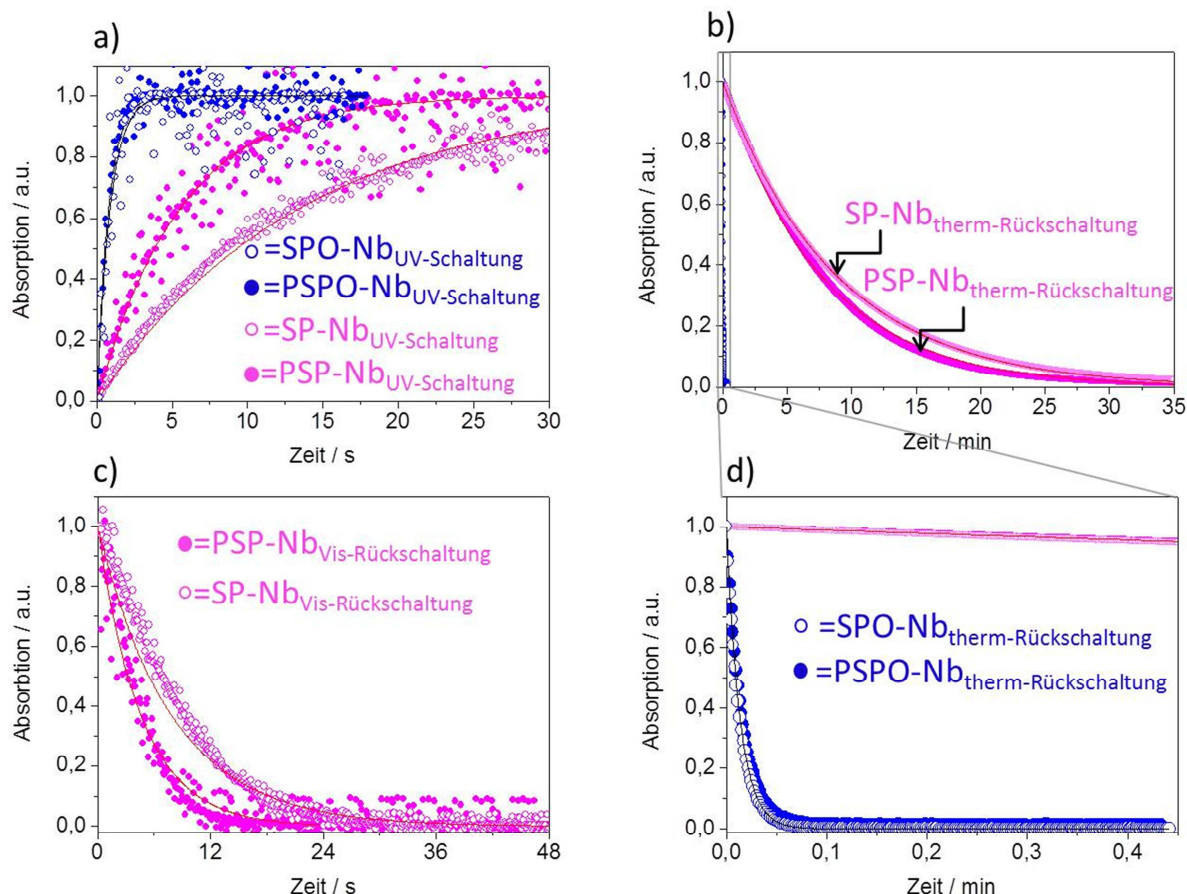


Abbildung 62: Schaltverhalten von SP-Nb (18), PSP-Nb (23), SPO-Nb (21) und PSPO-Nb (24) a) zeitabhängige Absorption bei $\lambda_{SP-/PSP-Nb} = 568$ nm und $\lambda_{SPO-/PSPO-Nb} = 608$ nm unter Schaltung der geschlossenen Spiropyran-/Spirooxazininform in die korrespondierende offene Merocyaninform unter UV-Belichtung (k_{UV}) b) thermischen Rückschaltung (k_{therm}) der Merocyaninformen von SP-Nb (18), PSP-Nb (23), SPO-Nb (21) und PSPO-Nb (24) c) Rückschaltung der Merocyaninform durch Belichtung mit sichtbarem Licht (Kapitel 8.2.3.) des SP-Nb (18) und von PSP-Nb (23) in DMF d) Zoom-in zur Veranschaulichung der thermischen Rückschaltung der Merocyaninform von PSPO-Nb (24) und SPO-Nb (21) (Alle zugehörigen Fitkurven erster Ordnung sind als durchgehende Linie mit abgebildet (Spirooxazin: schwarz/Spiropyran: rot). Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

Tabelle 6: Geschwindigkeitskonstanten der Schaltvorgänge in den Spiropyran- (23) und Spirooxazinmonomeren (24) und den korrespondierenden Monomeren (SP-Nb (18)/SPO-Nb (21)) wurden mit einem exponentiellen Fit nach Kinetik 1.Ordnung (Kapitel 3.3.) bestimmt. Alle Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre in klimatisierten Laboren bei 22 °C durchgeführt. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

Verbindung	k_{UV} / s^{-1}	k_{therm} / s^{-1}	k_{Vis} / s^{-1}
SP-Nb (18)	$0,066 \pm 0,009$	$0,0019 \pm 0,0001$	$0,116 \pm 0,009$
PSP-Nb (23)	$0,217 \pm 0,011$	$0,0020 \pm 0,0001$	$0,238 \pm 0,022$
SPO-Nb (21)	$1,500 \pm 0,043$	$1,257 \pm 0,048$	-
PSPO-Nb (24)	$1,341 \pm 0,056$	$1,079 \pm 0,041$	-

Die Funktion der Absorption von der Zeit kann in Analogie zu Arbeiten von Dr. Helge Schenderlein *et al.*^[88] zu Spiropyranpolymeren jeweils durch eine Kinetik erster Ordnung (Kapitel 3.3.) mit den Gleichungen (3-8) und (3-9) beschrieben werden.

Für die Messdaten zur Rückschaltung durch Vis-Belichtung (k_{vis}) von SP-Nb (**18**) und PSP-Nb (**23**) (Abbildung 62 c)) ist zu beobachten, dass die Qualität der nichtlinearen Anpassung nicht perfekt ist.

k_{UV} für PSP-Nb und PSPO-Nb in DMF

Die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten zur Schaltung in Tabelle 6 wurden aus den Mittelwerten von jeweils drei Messungen derselben Lösung gebildet. In der Schaltung von der geschlossenen Spiroform in die offene Merocyaninform der lichtresponsiven Verbindungen durch UV-Belichtung ist zu erkennen, dass das Spiropyranmonomer SP-Nb (**18**) unter UV-Belichtung am langsamsten in die Merocyaninform übergeht ($k_{UV} = 0,066 \pm 0,009 \text{ s}^{-1}$). In Tabelle 7 kann man eine Analogie zu den ermittelten Schaltgeschwindigkeiten für lichtresponsive Spiropyranpolymere und Spiropyranmonomerbausteine aus der Dissertation von Dr. Helge Schenderlein (TU Darmstadt) beobachten. Und zwar wird auch in den hier vorliegenden Ergebnissen im Vergleich für das PSP-Nb (**23**) mit einer Geschwindigkeitskonstanten für UV-Schaltung von $k_{UV/PSP-Nb} = 0,217 \pm 0,011 \text{ s}^{-1}$ ein deutlich höherer Wert, als für das SP-Nb (**18**) mit $k_{UV/SP-Nb} = 0,066 \pm 0,009 \text{ s}^{-1}$ ermittelt. Für das PSPO-Nb (**24**) ist mit $k_{UV/PSPO-Nb} = 1,341 \pm 0,056 \text{ s}^{-1}$ eine deutlich schnellere UV-Licht-induzierte Schaltung von der Spiro- in die Merocyaninform zu beobachten, als bei SP-Nb (**18**) und PSP-Nb (**23**) (Abbildung 62 a), Tabelle 6). Im Vergleich von PSPO-Nb (**24**) ($k_{UV/PSPO-Nb} = 1,341 \pm 0,056 \text{ s}^{-1}$) zu SPO-Nb (**21**) ($k_{UV/SPO-Nb} = 1,500 \pm 0,043 \text{ s}^{-1}$) verläuft die UV-Schaltung des Monomers (SPO-Nb (**21**)) etwas schneller ab, als die des Homopolymers (PSPO-Nb (**24**)) (Abbildung 62 a), Tabelle 6). Allgemein ist vergleichend zwischen Spiropyran- und Spirooxazinderivaten zur UV-Schaltung noch zu sagen, dass diese im Falle der Spirooxazine deutlich schneller abläuft.

k_{vis} für PSP-Nb und PSPO-Nb in DMF

Für die Vis-Rückschaltung (k_{vis}) von der offenen Merocyaninform in die Spiroform ist ebenfalls eine langsamere Geschwindigkeitskonstante von SP-Nb (**18**) ($k_{vis/SP-Nb} = 0,116 \pm 0,009 \text{ s}^{-1}$) im Vergleich zum PSP-Nb (**23**) ($k_{vis/PSP-Nb} = 0,238 \pm 0,022 \text{ s}^{-1}$) zu verzeichnen. Analog zu SPO-Nb (**21**) kann für PSPO-

Nb (**24**) wegen der schnelleren thermischen Rückschaltung (k_{therm}) $k_{Vis/PSP-Nb}$ nicht ermittelt werden. Dieser Unterschied in k_{Vis} zwischen Monomeren und Polymeren wurde auch von Helge Schenderlein für P(DMAA₉₂-CO-NSP₄-CO-MABP₄) in Wasser beobachtet.^[87]

k_{therm} für PSP-Nb und PSPO-Nb in DMF

Was die thermische Rückschaltung (k_{therm}) betrifft wurde von Lyubimov *et al.*^[199] beschrieben, dass diese Reaktion für Copolymerfilme aus Spiropyran- und Oligocarbonatmethacrylat (OCM) nur zu 70 % in die Spiroform übergeht und keinem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung folgt. Mischungen in Form von dünnen Filmen aus zwei solchen miteinander verwandten Spiropyrancopolymeren folgen interessanterweise einer Kinetik erster Ordnung für die thermische Rückschaltung (k_{therm}).^[199] Es wurden zwar keine UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen des ungelösten Spiropyran- (PSP-Nb / (**23**)) bzw. Spirooxazinhomopolymers (PSPO-Nb / (**24**)) durchgeführt, jedoch konnte nach Lagerung der trockenen Homopolymere über Nacht beobachtet werden, dass sich die Substanz nicht komplett entfärbte, nachdem diese einmal UV-Licht ausgesetzt war. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Lyubimov *et al.*^[199], dass das Spiropyranhomopolymer (**23**) nicht vollständig thermisch aus der Merocyaninform in die Spiroform rückreagieren. Für PSP-Nb (**23**) in Lösung liegen in der Literatur meines Wissens nach noch keine kinetischen Untersuchungen vor. In Abbildung 62 b) ist zu beobachten, dass die thermische Rückschaltung (k_{therm}) in DMF von PSP-Nb (**21**) vollständig abläuft. Die thermische Rückschaltung (k_{therm}) von der offenen Merocyaninform in die geschlossene Spiroform des PSP-Nbs (**23**) gleicht in ihrer Geschwindigkeit der des korrespondierenden Monomers SP-Nb (**18**) (Abbildung 62b), Tabelle 6). Die Schaltgeschwindigkeit der thermischen Rückschaltung (k_{therm}) ist für PSPO-Nb (**24**) mit $k_{therm} = 1,079 \pm 0,041 \text{ s}^{-1}$ etwas niedriger, als die des Monomers SPO-Nb (**23**) $k_{therm} = 1,257 \pm 0,048 \text{ s}^{-1}$ (Abbildung 62 d), Tabelle 6). Eine vergleichbare Variation der thermischen Rückschaltgeschwindigkeit zwischen einem Spirooxazin-funktionalisierten Homopolymer und dem entsprechenden Monomer, wurde von Tomasulo *et al.*^[91] beschrieben. In den von Tomasulo *et al.*^[91] vorgestellten Messungen, ist die thermische Rückschaltung (k_{therm}) von Homopolymeren mit einem [1,3]-Oxazinring langsamer, als bei zugehörigen Monomeren. Man bewegt man sich bei seinen [1,3]-Oxazinhomopolymeren ebenfalls noch in derselben Größenordnung der thermischen Rückschaltgeschwindigkeit (k_{therm}), wie bei seinem korrespondierenden Monomer. Diese Beobachtung wird auch für PSPO-Nb (**24**) versus SPO-Nb (**21**) gemacht (Abbildung 62 d), Tabelle 6).

Das PSPO-Nb (**24**) schaltet thermisch nahezu vollständig reversibel (99,6 %) in die geschlossene Spiroform zurück.

Allgemein ist vergleichend zwischen Spiropyran- und Spirooxazinderivaten zur UV-Schaltung noch zu sagen, dass diese im Falle der Spirooxazine deutlich schneller abläuft. Dies liegt laut Literatur^[121] womöglich an der niedrigeren Energiebarriere der Stickstoff-Atom inversion und der energetisch günstigeren Rotation um die C=N-Doppelbindung ($18\text{--}20\text{ kcal mol}^{-1}$)^[121]. Die Energiebarriere für die Rotation um eine C=C-Doppelbindung beträgt zwischen $40\text{--}65\text{ kcal mol}^{-1}$).^[121] Wie schon in der Diskussion zu Abbildung 62 im vorletzten Abschnitt erwähnt wurde, sieht man im Zoom in der Abbildung 63, dass das Spiropyranhomopolymer (PSP-Nb / (**23**)) nach Vis-Belichtung unter thermischen Gleichgewichtsbedingungen zu geringen Anteilen (0,6 % der maximalen Merocyaninabsorption) wieder in die Spiroform zurückreagiert.

Thermisches Gleichgewicht nach Vis-Rückschaltung (k_{vis}) von PSP-Nb in DMF:

Abbildung 63 zeigt den Verlauf der Absorptionsintensität der Absorptionsbande der Merocyaninform von PSP-Nb für 4 Schaltzyklen mit einer abwechselnden UV- bzw. Vis-Belichtung von PSP-Nb (**23**) in *N,N*-Dimethylformamid. Nach diesen 4 Schaltzyklen ist im vergrößerten Ausschnitt der Messdaten in Abbildung 63 aus dem Verlauf der Absorptionsbande der Merocyaninform von PSP-Nb (**23**) die Einstellung des thermischen Gleichgewichtszustandes erkennbar. Dieses Phänomen wurde schon in den Absorptionsspektren nach Lagerung im Dunkeln (Abbildung 61) beobachtet und kann für PSPO-Nb (**24**) so nicht beobachtet werden.

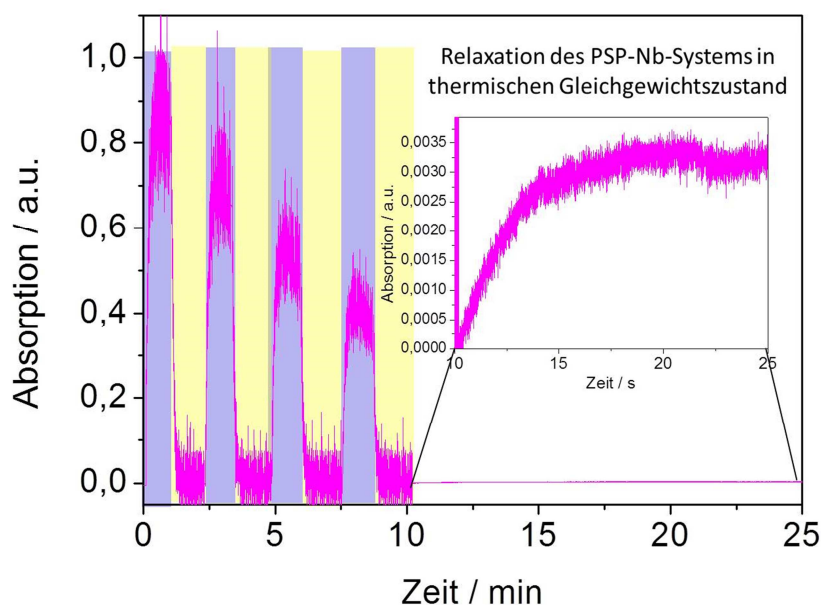


Abbildung 63: UV-Schaltung (k_{UV}) (blau hinterlegt) gefolgt von visueller Rückschaltung (k_{vis}) (gelb hinterlegt) bei einer Wellenlänge von 568 nm für PSP-Nb (**23**) in DMF gefolgt von der Einstellung des thermischen Gleichgewichtszustand in DMF bei Raumtemperatur. Zoom verdeutlicht die geringe Zunahme bei thermischer Relaxation des PSP-Nb-Systems (**23**) in DMF. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

Hierbei wurde die PSP-Nb (**23**) in trockenem DMF für 57 s bis zum Erreichen einer konstanten Absorption mit UV-Licht bestrahlt (k_{UV}) und danach mit sichtbarem Licht (k_{vis}) zurückgeschaltet. Die entsprechenden Schaltkonstanten sind bereits in Tabelle 7 dargestellt. Nach dem vierten Schaltzyklus wird die Lichtquelle ausgeschaltet und dem System PSP-Nb (**23**) in *N,N*-Dimethylformamid die Möglichkeit gegeben in einen thermischen Gleichgewichtszustand zurückzukehren. Diesen Prozess veranschaulicht der Zoom in Abbildung 63. Hier ist eine Schaltung eines geringen Anteils des Polymers zurück in die Merocyaninform zu beobachten. Die erreichte Gleichgewichtsabsorption entspricht 0,8 % des in der vierten UV-Schaltung erreichten Absorptionswertes. Die Beobachtung, dass im Gleichgewicht ein gewisser Prozentsatz der Moleküle in der offenen Merocyaninform vorliegt, ist mit Beobachtungen von Schenderlein *et al.*^[87] (TU Darmstadt) zu Spiropyranocopolymeren in Wasser und theoretischen Berechnungen von Prof. Müller Plathe *et al.*^[198] (TU Darmstadt) konsistent. Allerdings ist im Fall der Spiropyranocopolymerschaltung in Wasser bei Dr. Helge Schenderlein (TU Darmstadt) das chemische Gleichgewicht stark auf die Seite der Merocyaninform verschoben. Aus diesem Grund wurden höhere Absorptionswerte als in Abbildung 63 nach thermischer Relaxation beobachtet. In den hier untersuchten Systemen

liegt das Gleichgewicht weiter auf der Seite der geschlossenen Form, was sehr wahrscheinlich auf der Lösungsumgebung und der unterschiedlichen Polymerstruktur beruht.

Abgesehen von der Einstellung des thermischen Gleichgewichtszustandes, der zu einem geringen Anteil auf der Seite der Merocyaninform liegt, ist nach vier Schaltzyklen zu erkennen, dass bereits die nach Schaltung erreichte Absorption auf ca. 50 % des Ausgangswertes abgesunken ist. Dies legt nahe, dass das PSP-Nb (**23**) in DMF unter N₂-Atmosphäre durch die Belichtung abgebaut wird. Laut Literatur^[122] ist die unter Belichtung dominierende Nebenreaktion, die bimolekulare Reaktion von Spiropyranenheiten im Triplettzustand.

6.2.4. NMR-Experimente zur Ermittlung der molaren Extinktionskoeffizienten von SP-Nb und SPO-Nb

Im folgenden sind zum Vergleich NMR-Daten diskutiert, die von Jonas Kind (AG Thiele / TU Darmstadt) gemessen und zur Verfügung gestellt wurden. Die in diesem Teilkapitel gezeigten NMR-Daten und daraus ermittelten Daten (z.B. Epsilon, Geschwindigkeitskonstanten auf Basis von NMR-Messungen) genauso wie Abbildung 64 und 65 sind Teil der laufenden Doktorarbeit von Jonas Kind (AG Thiele / TU Darmstadt). Auch die, mittels NMR- und UV/Vis-Spektroskopie ermittelten molaren Extinktionskoeffizienten von SP-Nb (**18**) und SPO-Nb (**21**) wurden von Jonas Kind zur Verfügung gestellt.

Dabei wurden, um die Extinktionskoeffizienten zu erhalten, wurden die Stoffmengenverhältnisse von SP-Nb (**18**) und MC_{SP-Nb}, als auch von SPO-Nb (**21**) und MC_{SPO-Nb} im thermischen Gleichgewicht bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch bei unterschiedlichen Konzentrationen bestimmt. Da diese Verhältnisse bei geringen Konzentrationen unabhängig von der jeweiligen Probenkonzentration sind, kann dieser Wert auf die in der UV/Vis-Spektroskopie niedrigeren Konzentrationen übertragen werden. Eine Integration der Methylgruppensignale aus den ¹H-NMR-Spektren für SP-Nb (**18**) und MC_{SP-Nb} bei (1,38 ppm und 2,92 ppm, Abbildung 64 a), b)) während der Belichtung, erlaubt eine Berechnung des molaren Verhältnisses beider Spezies. Darüber konnten die photostationäre Zustände (PSS) und die Gleichgewichtszustände für das SP-Nb (**18**) und das SPO-Nb (**21**) und die korrespondierenden Polymere bestimmt werden. Die molaren Extinktionskoeffizienten wurden nach dem Lambert-Beer'schen-Gesetz: $c_{MC} = A/\epsilon_{MC} \cdot d$ bei RT berechnet. Für das Spiropyran wurde nach Vis-Belichtung ein Anteil von etwa > 99 % SP-Nb (**18**) und ~1 % MC_{SP-Nb} bei 296,8 K ermittelt. Für das Spirooxazin ist eine exakte Bestimmung dieses Verhältnisses kaum möglich, weil die Gleichgewichtskonzentration bei

Raumtemperatur der Merocyaninform MC_{SPO-Nb} klein und die Integration der 1H -NMR-Signale der Methylengruppen schwierig ist. Eine grobe Abschätzung ergibt 98 % SPO-Nb (**21**) und 2 % MC_{SPO-Nb} bei 280 K. Die daraus resultierenden, abgeschätzten ϵ -Werte sind 2795828 Lm/mol für MC_{SP-Nb} , 895620 Lm/mol für SP-Nb (**18**), 180000 Lm/mol für MC_{SPO-Nb} und 508000 Lm/mol SPO-Nb (**21**). Daraus ergibt sich die Möglichkeit die Merocyaninanteile nach UV-Belichtung zu berechnen. Die zugehörigen Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Berechnung der Merocyaninanteile in Lösung für Monomere und Polymere aus den molaren Extinktionskoeffizienten, $\epsilon_{MC_{SPO}} = 180000 \text{ Lm mol}^{-1}$, $\epsilon_{MC_{SP}} = 2795828 \text{ Lm mol}^{-1}$. Die Berechnungen wurden nach dem Lambert-Beer'schen-Gesetz: $c_{MC} = A / \epsilon_{MC} \cdot d$ bei RT durchgeführt. Die Werte für PSP-Nb (**23**) und PSPO-Nb (**24**) basieren auf molaren Extinktionskoeffizienten der Monomere. NMR-Werte wurden freundlicherweise von Jonas Kind (AG Thiele, TU Darmstadt) ermittelt. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

Probe und Konzentration	Absorption /a.u.	$c_{(MC)}$ / μM	$c_{(MC)} : c_{(Probe)} / \%$ UV/VIS	$c_{(MC)} : c_{(Probe)} / \%$ NMR
SP-Nb (0,285 mM)	0,70	25	9 / 12 ^a %	13 % (300 K); 17 % (240 K)
SPO-Nb (0,285 mM)	0,26	144	51 %	60 % (240 K)
PSP-Nb (0,3 mM)	0,89	32	11 %	6 % (300 K)
PSPO-Nb (0,3 mM)	0,27	150	50 %	17 % (240 K)

^a)Wert wurde UV/Vis-spektroskopisch unter NMR-Belichtungsbedingungen erhalten.

Basierend auf den NMR-spektroskopisch ermittelten ϵ -Werten ergeben sich Merocyaninanteile für SP-Nb (**18**) und das PSP-Nb (**23**) von 9 % und von 11 % unter den verwendete UV/Vis-Versuchsbedingungen (Kapitel 8.2.8.). Ebenfalls basierend auf UV/Vis-Experimenten gehen für SPO-Nb (**21**) und PSPO-Nb (**24**) bei gleicher Temperatur, im selben Lösungsmittel DMF und vergleichbare Belichtungsintensität, fünfmal so viele lichtresponsive Einheiten in die Merocyaninform über, als für das SP-Nb (**18**) und das PSP-Nb (**23**) (Tabelle 7). Somit zeigt die Spirooxazineinheit eine effizientere Photochromie bezogen auf den Merocyaninanteil unter UV-Belichtung, als die 6'-Nitro-funktionalisierte Spiropyraneeinheit des SP-Nb (**18**) bzw. des PSP-Nb (**21**). Dies liegt laut Literatur^[121] womöglich an der niedrigeren Energiebarriere der Stickstoff-Atomversion und der energetisch günstigeren Rotation um die C=N-

Doppelbindung ($18\text{--}20\text{ kcal mol}^{-1}$)^[121]. Die Energiebarriere für die Rotation um eine C=C-Doppelbindung beträgt zwischen $40\text{--}65\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[121] In den NMR-Experimenten von Jonas Kind (AG Thiele / TU Darmstadt) konnten vergleichbare MC/SP-Verhältnisse unter identischen Belichtungsbedingungen (Kapitel 8.2.8.), wie für die UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen, im Fall für das SP-Nb bei 300 K bestimmt werden. Die NMR-Experimente für PSPO-Nb (**24**) und SPO-Nb (**21**) wurden bei 240 K durchgeführt, was zu einer Verschiebung des Merocyanin-/Spiroform-Verhältnisses führt, weil dieses temperaturabhängig ist.

Die ^1H -NMR-Spektren des SP-Nb (**18**) und des PSP-Nb (**21**) unter Belichtung mit $\lambda=365\text{ nm}$ werden in Abbildung 64 a), b) gezeigt.

Im Vergleich zu den UV/Vis-Daten (Kapitel 6.2.1., Abbildung 59 a)) sieht man eine für k_{UV} langsamere Sättigung mit $\text{MC}_{\text{SP-Nb}}$ (Abbildung 64 c)) und ebenfalls eine langsamere thermische Rückschaltung (k_{therm}) in die SP-Nb-Form (Abbildung 64 d)). Der Grund dafür ist der verringerte Photonenfluss im NMR-Experiment von Jonas Kind und die damit einhergehende geringere Anregungswahrscheinlichkeit. Dies ist auf den Belichtungsaufbau zur *in situ* Bestrahlung der Proben im NMR-Spektrometer zurückzuführen, der unterschiedlich zum UV/Vis-Spektrometernaufbau ist. Zusätzlich ist eine höhere Konzentration des SP-Nb für die NMR-Experimente nötig, was zur verstärkten Löschung der für die photochromen Reaktionen nötigen angeregten Energiezustände führen kann.

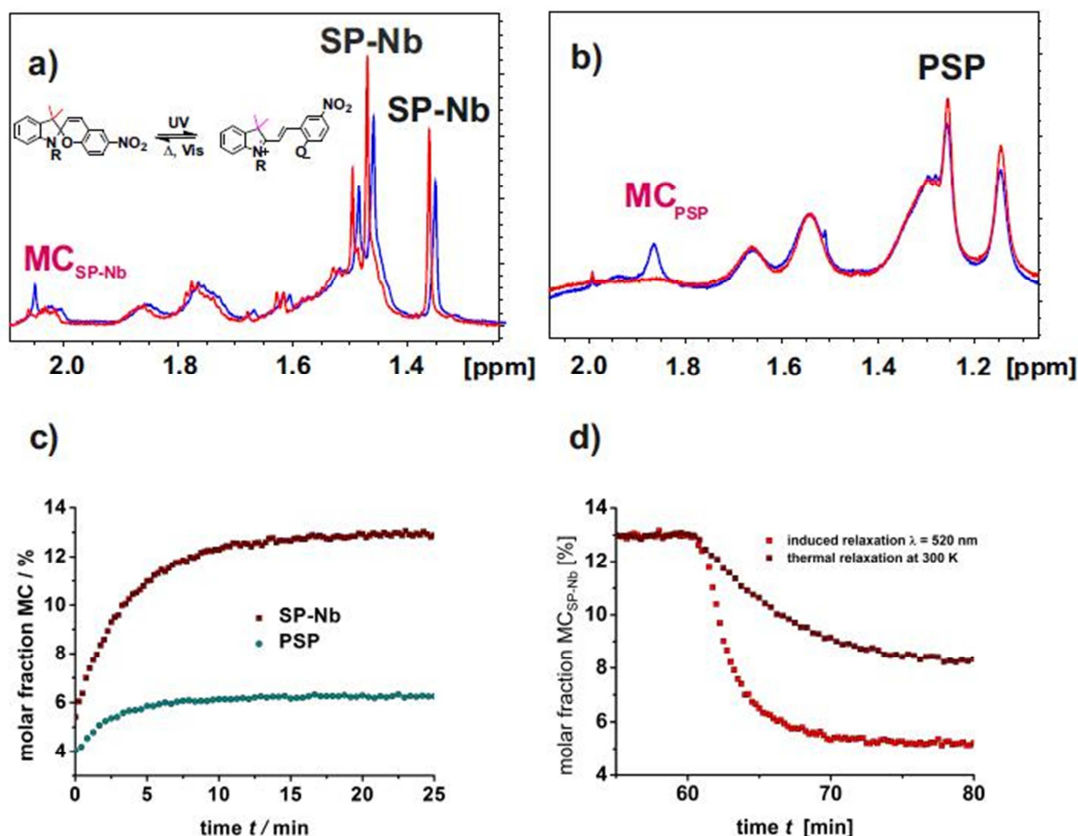


Abbildung 64: a) $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von einer SP-Nb (**18**) Lösung in DMF-d_7 vor (rot) und während UV-Belichtung (blau). Während der Belichtung vermindern sich die Resonanzintensitäten beider Methylgruppen der Spiroform (rot markiert in Molekularstruktur SP-Nb (**18**)), während die Intensitäten beider Methylgruppen von $\text{MC}_{\text{SP-Nb}}$ (magentafarben in Resonanzstruktur) zunehmen. b) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PSP-Nb (**23**) in DMF-d_7 bei 280 K vor (rot) und während UV-Belichtung (blau), mit gekennzeichneten Signalen der Methylgruppe in Spiroform (PSP-Nb (**23**)) und in Merocyaninform (MC_{PSP}). c) Molare Anteile von $\text{MC}_{\text{SP-Nb}}$ und $\text{MC}_{\text{PSP-Nb}}$ in DMF-d_7 bei 300 K während UV-Belichtung und d) thermisch (k_{therm}) und mit Vis-Belichtung ($\lambda=520\text{ nm}$) induzierte Rückschaltung ($k_{\text{Vis/UV}}$) von $\text{MC}_{\text{SP-Nb}}$ bei 300 K. Die NMR-Messungen wurden freundlicherweise von Jonas Kind (AG Thiele, TU Darmstadt) durchgeführt und ausgewertet. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

Trotzdem konnten für die Schaltung in die $\text{MC}_{\text{SP-Nb}}$ -Form, die photostationären Zustände (PSS) der thermischen als auch der mit sichtbarem Licht photoinduzierten Relaxation von 320 K bis auf 240 K aufgezeichnet werden. Nach Erreichung des PSS können Merocyaninanteile für SP-Nb von 4,5 % bei 320 K, 13 % bei 300 K, 14 % bei 260 K und 17 % bei 240 K NMR-spektroskopisch gemessen werden. Die Anregung der SP-Nb Monomere, als auch die thermisch (k_{therm}) und photochemisch ($k_{\text{Vis/UV}}$) induzierte Rückschaltung des $\text{MC}_{\text{SP-Nb}}$ folgen analog den UV/Vis-Experimenten auch in den NMR-Untersuchungen von Jonas Kind (AG Thiele / TU Darmstadt) einer Kinetik erster Ordnung (siehe Tabelle 7). Für die thermische Rückschaltung (k_{therm}) aus der offenen Merocyaninform $\text{MC}_{\text{SP-Nb}}$ in die geschlossene Spiroform SP-Nb kann eine vergleichbare Geschwindigkeitskonstante in UV/Vis- und NMR-Messungen für das SP-Nb (**18**) und das PSP-Nb (**23**) beobachtet werden. Im Gegensatz zu den UV/Vis-Messungen ist in der NMR-Untersuchung von Jonas Kind zu sehen,

dass die Vis-Belichtung das Spiropyran nicht zu Merocyaninanteilen des thermische Gleichgewichts zurückkehren lässt (Abbildung 64 d)), sondern es in einen Zustand mit geringerem Anteil der offenen Merocyaninspezies versetzt. Das wurde bereits an von Helge Schenderlein (AG Biesalski / TU Darmstadt) stammenden Spiropyranen von Christiane Wolff (AG Thiele / TU Darmstadt) beobachtet.^[87] Das zeigt, dass MC_{SP-Nb} unter Vis-Bestrahlung in die geschlossene Spiroform gezwungen wird.

Wie zu erwarten, werden für die Polymere PSP-Nb (**23**) und PSPO-Nb (**24**) breitere 1H -NMR-Signale beobachtet, als für die Monomere SP-Nb (**18**) und SPO-Nb (**21**) (Abbildung 67 und 68). Trotzdem ist es möglich den molaren Anteil der Spiroform und Merocyaninformen innerhalb der Homopolymere (PSP-Nb (**23**) und PSPO-Nb (**24**)) durch Integration der Methylgruppenresonanzen bei 1,35 ppm (SP_{PSP-Nb}) bzw. bei 1,85 ppm (MC_{PSP-Nb}) für PSP-Nb (**23**) und bei 1,25 ppm ($SP_{PSPO-Nb}$) bzw. bei 1,85 ppm ($MC_{PSPO-Nb}$) für PSPO-Nb (**24**) abzuschätzen (Abbildung 64 b) und 65 c)). Hier konnte ebenfalls in Übereinstimmung mit den UV/Vis-spektroskopischen Daten ein monoexponentieller Verlauf der Hin- (k_{UV}) als auch der Rückschaltung ($k_{therm/Vis}$) zwischen Spiro- und Merocyaninform für das PSP-Nb (**23**) beobachtet werden. Verglichen mit dem SP-Nb (**18**) bei 300 K, beträgt die Gesamtmenge an MC_{PSP-Nb} nur 6 % unter den vorliegenden Versuchsparametern. Dies ist ein geringerer Anteil als für die Monomere unter identischen Bedingungen, was auf eine Hinderung der Umwandlung der Spiropyraneeinheiten in die offene Merocyaninform innerhalb der PSP-Nb-Polymermatrix (**23**) hindeuten könnte.

In den 1H -NMR-Experimenten für das SPO-Nb (**21**) zeigte sich, dass die benachbarten Methylgruppen der Spirooxazineinheit zur Integration im NMR-Spektrum, wegen zu großer Signalüberlagerung durch die aliphatische Seitenkette (Abbildung 65 a)), ungeeignet sind. Trotzdem war es möglich den molaren Anteil der Merocyanin- und Spiroform aus den Messdaten zu gewinnen. Dazu wurden aromatische Signale ausgewertet (Abbildung 65 b)). Bei Raumtemperatur konnte für das SPO-Nb (**21**) unter *in situ* Belichtung keine erkennbaren MC_{SPO-Nb} -Anteile unter Verwendung der beschriebenen Belichtungsapparatur (Abbildung 65 d)) beobachtet werden. Durch schrittweise Verringerung der Temperatur auf 240 K nimmt der MC_{SPO-Nb} -Anteil auf bis zu 60 % (siehe Abbildung 65 c)) zu. Bei 280 K erhält man lediglich einen Merocyaninanteil für SPO-Nb (**21**) von 2 %. Die Temperaturabhängigkeit des Merocyaninanteils tritt stärker für das SPO-Nb (**21**), als für das SP-Nb (**18**) auf. Eine mögliche Erklärung dafür könnten die verschiedenen elektronischen Übergangszustände von SP-Nb (**18**) und SPO-Nb (**21**) sein, die in den photochromen Reaktionen durchlaufen werden. Bei der UV-Belichtung von SP-Nb (**18**) ist, im Gegensatz zum SPO-Nb (**21**), in der Reaktion in Richtung Merocyaninform ein Triplettzustand involviert.^[200-203]

Die Belichtung von SPO-Nb (**21**) mit UV-Licht führt innerhalb von einer Minute zu einem PSS (photostationären Zustand), woraufhin nach Belichtung eine schnelle thermische Relaxation beobachtet wird (Abbildung 65 e)). Diese Beobachtung ist mit denen aus der UV/Vis-Spektroskopie konsistent.

Für das Polymer PSPO-Nb (**24**) (Abbildung 65 c)) ist eine noch stärkere Signalverbreiterung als für das PSP-Nb (**23**) zu beobachten (Abbildung 64 b)). Die Konsequenz daraus ist, dass die aromatischen Signale zur Integration und damit zur Bestimmung der molaren Anteile von Spiro- und Merocyaninform nicht nutzbar sind. Darüber hinaus ist die Signalverbreiterung so stark, dass man im ^1H -NMR-Spektrum von PSPO-Nb, im Gegensatz zum ^1H -NMR Spektrum von SP-Nb (**18**) und PSP-Nb (**23**), keine Signalaufspaltung der benachbarten Methylgruppen erkennen kann (Abbildung 65).

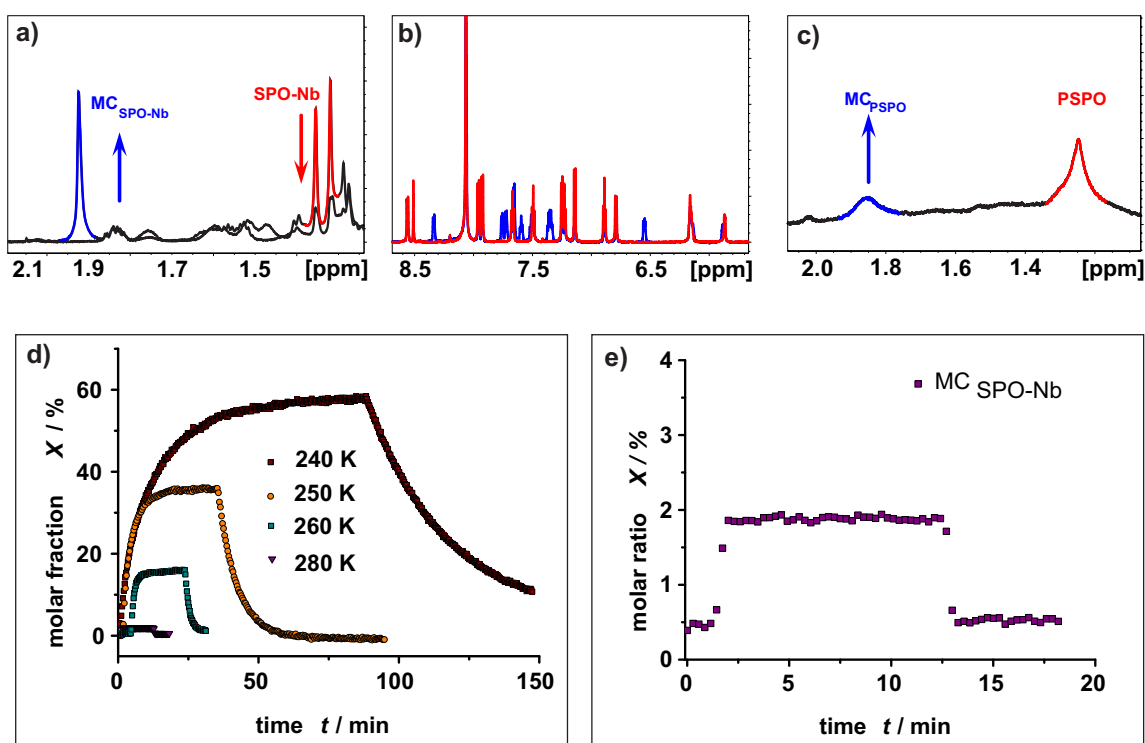


Abbildung 65: ^1H -NMR-Spektren von SPO-Nb (**21**) Lösungen in DMF- d_7 gemessen bei 240 K vorher (rot) und während Belichtung (blau) mit UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$). a) Aliphatische Region mit starker Signalüberlappung von zwei Methylgruppenresonanzen von SPO-Nb (**21**) und Resonanzen der N-gebundenen Seitenkette. b) Aromatische Region mit gut separierten Signalen für SPO-Nb (**21**) und $\text{MC}_{\text{SPO-Nb}}$. c) ^1H -NMR-Spektren von PSPO-Nb (**24**) in DMF- d_7 bei 240 K während Belichtung mit UV-Licht mit hervorgehobenen Signalen von SPO-Nb (**21**) (rot) und $\text{MC}_{\text{SPO-Nb}}$ (blau). d) Molare Anteile von $\text{MC}_{\text{SPO-Nb}}$ bei verschiedenen Temperaturen abgeschätzt durch Integrale der entsprechenden Resonanzen in Serie von ^1H -NMR-Spektren. e) Molarer Anteil von $\text{MC}_{\text{SPO-Nb}}$ bei 280 K. Die NMR-Messungen wurden freundlicherweise von Jonas Kind (AG Thiele, TU Darmstadt) durchgeführt und ausgewertet. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

Dennoch konnte eine grobe Abschätzung der molaren Verhältnisse der Methylengruppen von PSPO-Nb (**24**) und MC_{PSPO-Nb} durch Integration der korrespondierenden ¹H-NMR-Signale getroffen werden (Abbildung 65 c)). Für das PSPO-Nb (**24**) wurde so ein Merocyaninanteil von 17 % abgeschätzt. Das ist eine Abnahme um den Faktor 3, verglichen mit SPO-Nb (**21**) und steht im Einklang mit dem beobachteten Merocyaninanteil des Spiropyranmonomers (**18**) und -polymers (**21**).

Zusammenfassend, konnte durch die NMR-Experimente von Jonas Kind (AG Thiele, TU Darmstadt) die in Kapitel 6.2.3. diskutierten UV/Vis-Ergebnisse bestätigt werden konnten. Ferner konnte gezeigt werden, dass die Merocyaninanteile für PSP-Nb (**23**) und PSPO-Nb (**24**) verglichen mit den zugehörigen Monomeren in DMF kleiner ausfallen und die UV-Schaltung von der Spiroform in die Merocyaninform, als auch die thermische Relaxation für das Polymer langsamer ablaufen, als im Fall der Monomere SP-Nb (**18**) und SPO-Nb (**21**). In den UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen in DMF bei Raumtemperatur (Kapitel 6.2.3., Tabelle 6) wurde ein analoges photochromes Verhalten beobachtet. Die Gründe für diese Beobachtung sind noch unklar. Man könnte vermuten, dass die Schaltung von der Spiro- in die Merocyaninform im Homopolymer, verglichen mit dem Monomer, sterisch gehindert sein könnten oder dass Auslöschungseffekte bei den Homopolymeren durch die räumliche Nähe der photochromen Einheiten effizienter ablaufen. Die unterschiedlichen Merocyanin-/Spiroform-Verhältnisse in NMR- und UV/Vis-Experimenten resultieren aus unterschiedlichen Belichtungsintensitäten während der Messungen. Ausserdem zeigen die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung eine für Arrhenius-Verhalten typische Temperaturabhängigkeit. Die Details dazu stammen aus einer gemeinsamen Veröffentlichung mit Jonas Kind (AG Thiele, TU-Darmstadt).^[72]

6.2.5. Experimente zur UV-Stabilität der spiropyran- und spirooxazinhaltigen Monomere, Polymere und mesoporösen Allylsilicafilme

Neben der Schaltkinetik von Spiropyran- und Spirooxazinverbindungen ist auch deren UV/Vis-spektroskopische Untersuchung hinsichtlich ihres UV-Alterungsverhaltens für die spätere Anwendung in Poren von Interesse. Dabei kann zwischen dem UV-Photoabbau unter Berücksichtigung der Schaltzyklenanzahl und dem UV-Abbau unter Betrachtung der Gesamtbelichtungszeit unterschieden werden. Die Versuche unter Dauerbelichtung und unter abwechselnder UV-Belichtung und thermischer Relaxation (k_{therm}) bzw. Vis-Rückschaltung (k_{vis}) werden in diesem Kapitel für SP-Nb (**18**), SPO-Nb (**21**), PSP-Nb (**23**) und PSPO-Nb (**24**)

in DMF beschrieben. In Abbildung 66 a) bis h) ist die Abnahme der Absorption des SPO-Nb (**21**), PSPO-Nb (**24**), SP-Nb (**18**) und PSP-Nb (**23**) unter Umgebungsbedingungen (O_2 -Anwesenheit) und permanenter Dauerbelichtung bei den jeweiligen Merocyanin-Absorptionswellenlängen ($\lambda_{SP,PSP} = 568 \text{ nm}$, $\lambda_{SPO,PSPO} = 608 \text{ nm}$) dargestellt. Zur Belichtung wurde die Leistung der verwendeten Lichtquelle (Lumatec Superlite410) auf $11,8 \text{ mW/cm}^2$ ($\lambda = 320 \text{ bis } 400 \text{ nm}$ (UVA)) verwendet. Das verwendete Lampenspektrum ist im Anhang unter Abbildung 125 zu finden. Für die Betrachtung der UV-Stabilität bezogen auf mehrere Schaltzyklen wurden zudem PSP-Nb- (**23**) und PSPO-Nb-haltige (**24**) mesoporöse Allylsilicafilme mit und ohne Plasmabehandlung (Kapitel 6.1.1. und Kapitel 8.2.15.) in DMF analysiert (Abbildung 66 e) bis h)). Die Ergebnisse der zu polymerhaltigen mesoporösen Allylsilicafilmen wurden zur besseren Übersicht in dieses Kapitel eingegliedert. Die zugehörigen Schaltkinetiken werden in Kapitel 6.2.3. diskutiert. Die UV-Stabilität von Spiropyranmolekülen (3-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)propansäure, 1',3',3'-Trimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin] und 8-Methoxy-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]) ist in der Literatur bereits relativ gut beschrieben.^[122, 197, 204-208] Der UV-Abbau wird auf mono- und bimolekulare Prozesse zurückgeführt.^[122] Für Spiropyran- bzw. Spirooxazinproben in Lösung, die Luftsauerstoff enthalten, wird die Ausbleichung von Spirooxazinen gemäß Kellmann *et al.*^[209] im Gegensatz zu Spiropyranen nicht durch Luftsauerstoff beeinflusst. Gemäß Kellmann *et al.*^[209] verläuft die Isomerisierung von 1,3,3-Trimethylspiro[indolin-2,3'-naphtho[2,1-b][1,4]oxazin] und 1',3',3'-Trimethylspiro[[1,4]oxazino[3,2-f]quinolin-3,2'-indolin] aus der geschlossenen Spiroform in die offene Merocyaninform über einen Singulettzustand ($^1S^*$). Auch die Photooxidation der Polynorbornenkette unter UV-Belichtung in Gegenwart von Sauerstoff ist literaturbekannt.^[210] Dabei kann es, neben der Bildung von Keto- und Aldehydgruppen an der Polymerkette, in verdünnter Lösung (0,1 wt%) zur Kettenspaltung oder im Festkörper zu bis zu 90 % Quervernetzung kommen.^[210] Die Photooxidation von Polynorbornen kann sich bei kleineren Absorptionswellenlängen ($\lambda = 220\text{--}300 \text{ nm}$)^[211] als Veränderungen im Spektrum zeigen.

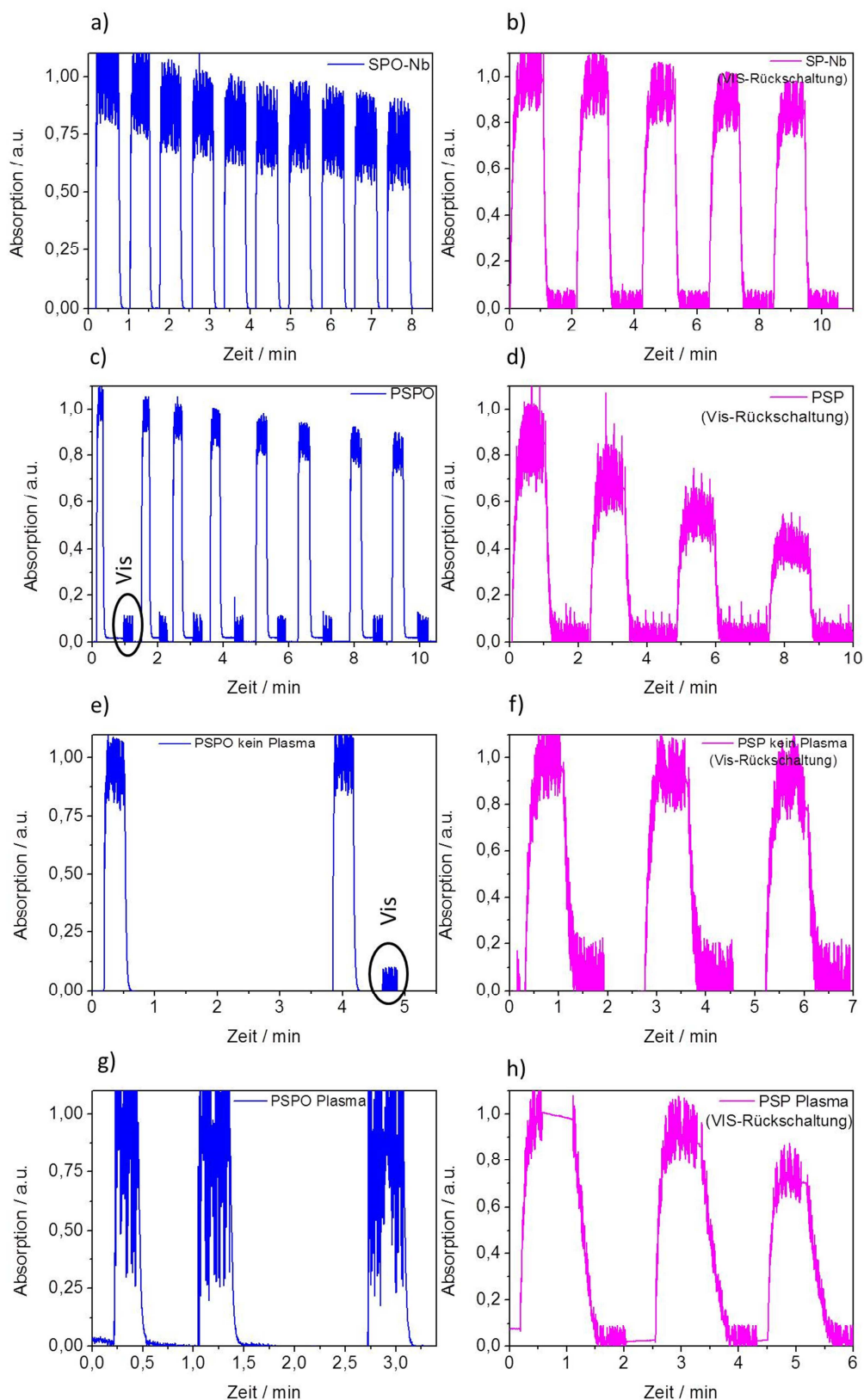


Abbildung 66: Mehrfache Schaltzyklen durch abwechselnde UV- und Vis-Belichtung unter Umgebungsbedingungen (O_2 -Anwesenheit) von a) SPO-Nb (**21**) (0,285 mM), b) SP-Nb (**18**) (0,285 mM), c) PSPO-Nb (**24**) (1,82 μ M), d) PSP-Nb (**23**) (0,88 μ M) gelöst in DMF und f) PSP-Nb (**23**) funktionalisierten mesoporösen Allylsilicafilmen ohne und h) mit Plasmabehandlung, als auch für e) PSPO-Nb (**24**) funktionalisierte Allylsilicafilme ohne und g) mit Plasmabehandlung. Die Gesamtbelichtungszeiten und die Belichtungsenergien werden in Tabelle 9 zusammengefasst. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

Laut Literatur kann die UV-Ermüdung entweder durch den Zusatz von Antioxidantien^[206] oder durch Arbeiten unter Luftausschluss^[197] minimiert werden. Ferner ist bekannt, dass Spiropyrane in polarerer Lösungsmitteln einen langsameren UV-Abbau aufweisen, als in unpolaren Lösungsmitteln.^[212] Der Grund dafür soll eine verstärkte Ausbildung von Merocyanin-Stapel in unpolarerer Lösungsmitteln liegen, die den Photoabbau begünstigen.^[212] Ferner ist für Materialien mit einer hohen Spiropyrankonzentration bekannt, dass hier beim Abbau unter UV-Belichtung Konzentrationseffekte gegenüber dem oxidativen Abbau überwiegen.^[197] Die Ursache dafür ist die Aggregation der Spiropyraneeinheiten.^[197] Umgekehrt konnte auch bereits für Spiropyrane gezeigt werden, dass eine Konzentrationserniedrigung zu einem verlangsamten UV-Abbau führt.^[122] Von der anwendungstechnischen Seite sind lichtresponsive Materialien mit hoher UV-Stabilität interessant für die Herstellug von Speichermedien, holographische optische Materialien oder photoresponsive Membranen.^[213-214]

Zunächst soll das UV-Alterungsverhalten von SP-Nb (**18**), SPO-Nb (**21**), PSP-Nb (**23**) und PSPO-Nb (**24**) unter mehrfacher photochromer Schaltung in Gegenwart von Luftsauerstoff betrachtet werden. In Abbildung 66 sind die Messergebnisse dazu zusammengefasst. In Tabelle 9 sind zusätzliche Informationen über die Anzahl der Schaltzyklen, der UV- bzw. Vis-Belichtungsenergien und der UV- bzw. Vis-Belichtungszeiten angegeben. Für SP-Nb (**18**), PSP-Nb (**23**) und das oberflächengebundene PSPO-Nb (**24**) wurden drei bis fünf UV-Vis-Schaltzyklen gemessen. Wegen der sehr schnellen thermischen Relaxation von von MC_{SPO-Nb} zu SPO-Nb (**21**) und des korrespondierenden Homopolymers PSPO-Nb bei Raumtemperatur in DMF, werden zwei bis zehn UV/thermische-Schaltzyklen für SPO-Nb (**18**) und PSPO-Nb (**24**) gemessen (Abbildung 66 a), c), e), g)). Dabei wird beobachtet, dass PSPO-Nb (**24**) im Gegensatz zu SPO-Nb (**18**) thermisch nicht vollständig von der Merocyanin in die geschlossene Spiroform übergeht (Abbildung 66 c)). Dies zeigt sich durch eine Merocyaninabsorption (Abbildung 66 c)), die bei Raumtemperatur (thermische Rückschaltung (k_{therm})) auf 0,02 (2 % der Maximalabsorption des 1. Zyklus) und nicht auf null zurückgeht. Daher wird ein Vis-Belichtungsschritt im Anschluss nach Erreichen des thermischen Gleichgewichtszustandes durchgeführt, um das System vollständig in die Spiroform zu überführen um daraufhin mit dem nächsten Schaltzyklus (UV-Belichtung) fortzufahren (Abbildung 68 c). Alle Proben wurden so lange mit UV-Licht belichtet, bis die Merocyaninabsorption einen Gleichgewichtszustand (*photostationary state*: PSS) erreicht.

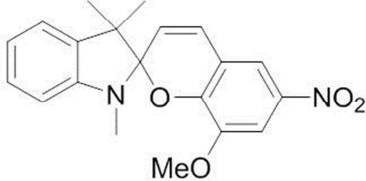
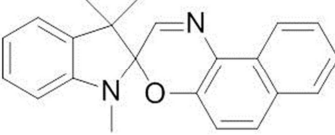
Nach insgesamt fünf Minuten UV-Gesamtbelichtungszeit in 10 Belichtungszyklen hat die SPO-Nb (**21**) Absorption auf 80 % des Ausgangswertes abgenommen. Das PSPO-Nb zeigt nach 2,1 min Belichtungszeit in acht Schaltzyklen (Gesamtenergie: 1,5 J/cm²) eine Abnahme der

Merocyanin-Absorption auf 85 % des Ausgangswertes. Im Vergleich dazu geht das SP-Nb (**18**) in nur fünf Schaltzyklen und einer Gesamtbelichtungszeit von fünf Minuten auf 85 % des Ausgangswertes zurück, während das PSP-Nb (**23**) innerhalb von 4 Schaltzyklen und einer Gesamtbelichtungszeit von 4 min ($2,8 \text{ J/cm}^2$) eine Abnahme auf 50 % der Ausgangsabsorption zeigt (Tabelle 9).

Interessanterweise wird in den hier durchgeführten UV/Vis-spektroskopischen Experimenten für das SP-Nb (**18**) unter Dauerbelichtung eine höhere UV-Stabilität beobachtet (Abbildung 129 a) und b)), als für SPO-Nb (**21**). In Tabelle 20 sind die Absorptionswerte der Messungen nach zehnminütiger UV-Dauerbelichtung unter N_2 -Atmosphäre und Umgebungsbedingungen (O_2 -Anwesenheit) in DMF bei einer Konzentration von 0,285 mM zusammengefasst. Der folgende Abschnitt beschreibt ein Literaturbeispiel^[215] für den Vergleich des UV-Abbaus von einem Spiropyran- mit einem Spirooxazinderivat unter Dauerbelichtung (Tabelle 8).

Im Lehrbuch von John C. Crano und Robert J. Guglielmetti^[215] wurde der Photoabbau von 8-Methoxy-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin] mit 1,3,3-Trimethylspiro[indolin-2,3'-naphtho[2,1-b][1,4]oxazin] unter Dauerbelichtung mit einer 250 W Xenon-Lampe (Cut-off-Filter für $\lambda < 280 \text{ nm}$) in trockenem Toluol verglichen (Tabelle 8). Dabei wird für das Spirooxazin eine zehnmal höhere Halbwertszeit für den UV-Abbau, als für das untersuchte Spiropyran-derivat aufgeführt.^[215] Die verwendete Standardkonzentration für die untersuchten Verbindungen war hierbei $5 \mu\text{M}$. Von Dubest *et al.*^[216] wird sogar eine noch höhere relative UV-Stabilität für das Spirooxazin beobachtet, was aus den Photochromieparametern in Tabelle 8 für 8-Methoxy-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin] und 1,3,3-Trimethylspiro[indolin-2,3'-naphtho[2,1-b][1,4]oxazin] in Toluol gezeigt zu entnehmen ist.^[216] Dabei beschreibt $t_{1/2}^*$ die Halbwertszeit der Verbindungen bei Dauerbelichtung durch eine Xenonlampe, um dem Tageslichtspektrum möglichst nahe zu kommen. Aus den Halbwertszeiten $t_{1/2}^*$ resultiert unter den von Dubest *et al.*^[216] verwendeten Belichtungsbedingungen (Lichtquelle: 250 W Xenon Lampe, Konzentration $5 \times 10^{-6} \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, kein UV-Filter) ein Verhältnis der UV-Stabilität des Nitrospiropyran-derivats relativ zum Spirooxazinderivat von 1/70 (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8: Photochromieparameter eines Nitrospiropyrans und eines Spirooxazins in verdünnter Toluollösung [5 μM]. λ_{Max} : Lage Absorptionsmaximum der Merocyaninform, A : Absorptionsintensität des Absorptionsmaximums der Merocyaninform, k_{Δ} : Geschwindigkeitskonstante für thermische Rückschaltung (k_{therm}), $t_{1/2}^*$: Halbwertszeit der Absorptionsintensitätsabnahme unter UV-Belichtung. Die zusammengefassten Daten basieren auf Referenz ^[216].

Verbindung	$\lambda_{\text{Max}} / \text{nm}$	$A(\lambda) (t=0)$	$k_{\Delta} / \text{s}^{-1}$	$t_{1/2}^* / \text{min}$
 8-Methoxy-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiropyrans	615	0,63	0,02	1,5
 1,3,3-Trimethylspiropyrans	594	0,39	0,54	109

Satoh *et al.* ^[217] haben die Bildung der Merocyaninform in Abhängigkeit von elektronenschiebenden und elektronenziehenden Substituenten in 6'- und 8'-Position an Spiropyranen untersucht. Dabei fanden sie, dass durch eine Substitution des Spiropyrans mit einer Methoxygruppe an 8'-Position, analog dem Spiropyran von Crano *et al.*, ^[215] die Ringöffnungsreaktions 19,8mal schneller abläuft. Dies führt zu ihrer Annahme, dass elektronenschiebende Substituenten in 8'-Position zu einer Reduzierung der Aktivierungsenergie und somit zu einer Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes in Richtung höherer Merocyaninanteile bei UV-Belichtung führen. ^[217]

Gemäss Sakuragi *et al.* ist der Triplettzustand $^3A^*$ über den die Spiroform in die offene Merocyaninform übergeht bekanntermaßen ^[122] die reaktive Spezies bei Nitrospiropyranen im UV-Abbau. Außerdem ist für Spiropyrane bekannt, dass die Verwendung von unpolaren Lösungsmitteln, wie Toluol den UV-Abbau beschleunigt, ^[212] was die These stützt, dass das Lösungsmittel für das Spiropyranensystem von Crano *et al.* ^[215] und Guglielmetti *et al.* ^[215] für dessen UV-Stabilität unvorteilhaft sein könnte. ^[212] Ein klarer Bezug auf exakte molekulare Strukturen und experimentelle Bedingungen scheint sehr wichtig zu sein, da sich eine Änderung der Substituenten an den Molekülen stark auf die UV-Stabilität auswirken kann. Außerdem spielen möglicherweise Konzentrationseffekte bei der Photostabilität

lichtresponsiver Spiroverbindungen ebenfalls eine entscheidende Rolle, was auch aus den hier vorliegenden Untersuchungen (Abbildung 66 und 67) hervorgeht und Arbeiten von Matsushima *et al.*^[197] belegen.

Die Analyse der Polymere PSP-Nb (**23**) und PSPO-Nb (**24**) in DMF und der PSP-Nb- (**23**) bzw. PSPO-Nb-haltigen (**24**) Allylsilicafilme in DMF zeigt, dass PSPO-Nb (**24**) in Lösung und an mesoporösem Allylsilica eine bessere UV-Stabilität aufweist, als PSP-Nb (**23**) in Lösung und an mesoporösem Allylsilica. Und das in Bezug auf die Anzahl der Schaltzyklen, als auch auf die UV-Belichtungsdauer für die Spirooxazinsysteme im Vergleich zu den Spiropyransystemen (Abbildung 66 und 67). Für Spiropyrane ist bereits ein negativer Effekt einer Konzentrationserhöhung auf die UV-Stabilität bekannt.^[197] Ein Grund dafür soll laut Literatur die stärkere Aggregation der Spiropyraneinheiten bei höheren Konzentrationen sein.^[197] Dies steht im Einklang mit der Annahme, dass der bimolekulare Photoabbau beim Spiropyran die Hauptrolle spielt^[122] und lässt ein erhöhtes Photobleaching der Spiropyraneinheiten im PSP-Nb (**23**), im Vergleich zu SP-Nb (**18**) logisch erscheinen (Abbildung 66 und 67). In den, im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten, ist der Konzentrationseffekt auf den UV-Abbau für PSPO-Nb (**24**) nicht so stark ausgeprägt, wie für das PSP-Nb (**23**) in DMF. Unter Konzentrationseffekt wird hier eine Zunahme der räumlichen Nähe lichtresponsiver Einheiten zueinander bei den Homopolymeren PSP-Nb (**23**) und PSPO-Nb (**24**) im Vergleich zu der aus dem Verdünnungsgrad der Messlösung für UV/Vis-spektroskopische Experimente resultierenden räumlichen Nähe von SP-Nb-Einheiten (**18**) und SPO-Nb-Einheiten (**21**) zueinander. Damit könnte die Aggregation bei den hier verwendeten Spirooxazineinheiten eine untergeordnetere Rolle im Photoabbau spielen, als beim Spiropyran (SP-Nb (**18**)/PSP-Nb (**23**)).

In den Experimenten zum UV-Abbau von PSP-Nb (**23**) und PSPO-Nb (**24**) in mesoporösen Allylsilicafilmen (Abbildung 66 e) bis h)) ist zu sehen, dass hier eine UV-induzierte Ausbleichung im Vergleich zu den Lösungspolymeren PSP-Nb (**23**) und PSPO-Nb (**24**) unter den gegebenen experimentellen Bedingungen am wenigsten stark ausgeprägt ist, auch wenn hier eine längere experimentelle Serie für eine finale Verifikation ideal wäre. Beim Vergleich von PSP-Nb (**23**) und PSPO-Nb (**24**) in Lösung mit den Homopolymeren in der festen mesoporösen Allylsilicamatrix kann eine Zunahme von Spiropyran-haltigem zu Spirooxazin-haltigem Material in der UV-Stabilität beobachtet werden. Dies steht auch im Einklang mit der Studie von Radu *et al.*^[218], dass die Oberflächenimmobilisierung eine geeignete Strategie sein kann, um die Photostabilität von Spiropyranen zu verbessern.

Tabelle 9: Messwerte der aufsummierten UV-Belichtungszeit und -energie im Photostabilitätsexperiment (siehe Abbildung 66).

Sample	aufsummierte UV- Belichtungszeit / min	UV- Energiedichte J/cm ²	Vis- Belichtungs- zeit / min	Vis- Energie- dichte J/cm ²	Zyklen
SPO-Nb (Abbildung 66 a))	5,1	3,6	-		10
SP-Nb (Abbildung 66 b))	5,1	3,6	5,4	9,9	5
PSPO-Nb (Abbildung 66 c))	2,1	1,5	-		8
PSP-Nb (Abbildung 66 d))	3,9	2,8	6,1	11,1	4
PSPO-Nb & Allylsilica (Abbildung 66 e))	0,7	0,5	-		2
PSP-Nb & Allylsilica (Abbildung 66 f))	2,5	1,8	2,6	4,7	3
PSPO-Nb & Allylsilica (Abbildung 66 g)) (Plasma)	1,0	0,7	-		3
PSP-Nb & Allylsilica (Abbildung 66 h)) (Plasma)	2,2	1,6	3,0	5,5	3

Oberflächenimmobilisierte lichtresponsive Einheiten des PSP-Nb (**23**) und des PSPO-Nb (**24**) können in einem eingeschränkteren Maßstab zur Stapelung von Merocyanineinheiten und damit der Aggregation bewegt werden, als in Lösung.^[197, 207] Außerdem haben Whelan *et al.*^[208] bereits beschrieben, dass die bimolekularen Reaktionen zwischen Spiropyranen, die hauptsächlich für ihren UV-Abbau verantwortlich sein sollen, durch die Aufbringung auf Trägermaterialien teilweise unterdrückt werden können.^[208] Für CO₂-plasmabehandelte Proben (Abbildung 66 g) und 66 h) wurde im Rahmen dieser Arbeit im Vergleich zu plasmaunbehandelten Proben (Abbildung 66 e) und 66 f)) eine leicht geringere UV-Stabilität beobachtet, was auf eine stärkere Aggregation der photochromen Einheiten im Confinement der Mesoporen hindeuten könnte. Somit könnten bimolekulare Prozesse aufgrund des Nanoconfinements der Mesoporen möglicherweise leichter ablaufen, was in einer Beschleunigung des bimolekularen Photoabbaus resultieren könnte, was, wie bereits erwähnt, gemäss Whelan *et al.*^[208] bei Spiropyranen der Hauptgrund für das Ausbleichen sein

soll. Für eine analoge Argumentation haben wir in den hier durchgeführten Versuchen zu PSPO-Nb (**24**) in DMF ebenfalls, wie bereits oben erwähnt Indizien beobachtet. Dies ist beim Vergleich der Abbildung 66 e) (Allylsilicafilm ohne Plasmabehandlung mit obeflächengebundenem PSPO-Nb (**24**) auf der Filmoberflächen und in Mesoporen) und Abbildung 66 g) (Allylsilicafilm mit Plasmabehandlung mit obeflächengebundenem PSPO-Nb (**24**) nur in Mesoporen). Hier (Abbildung 66 e) und g)) sieht man, dass das PSPO-Nb (**24**) beim plasmabehandelten Film einen schnelleren UV-induzierten Abbau erfährt, als im plasmaunbehandelten mesoporösen Allylsilicafilm. Das spricht für einen vereinfachten UV-Ermüdungsprozess zum Beispiel über den von Whelan *et al.*^[208] vorgeschlagenen bimolekularen Reaktionspfad, in plasmabehandelten PSPO-Nb-haltigen (**24**) mesoporösen Allylsilicafilmen.

Ein erhöhter Anteil an Merocyanineinheiten erhöht laut Literatur die Wahrscheinlichkeit der Aggregation von Merocyanineinheiten und somit das Photobleaching pro Schaltzyklus.^[197] Für das Homopolymer könnte man erwarten, dass das Photobleaching durch Aggregation wegen der erzwungenen räumlichen Nähe der photochromen Einheiten in Lösung mehr vorangetrieben werden sollte, als bei den Monomeren. Deshalb sollten PSP-Nb (**23**) und PSPO-Nb (**24**) beide eine höhere UV-Ermüdungsrate zeigen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass in den hier durchgeführten Messungen das SPO-Nb (**21**) unter UV-Belichtung stabiler ist, als das SP-Nb (**18**). Vergleicht man die beiden Homopolymere scheint das PSPO-Nb (**24**) unter Dauerbelichtung sowohl in N₂ als auch in Luft leicht stabiler zu sein als das PSP-Nb (**23**). Die Verbesserung des UV-Ermüdungsverhaltens der Homopolymere nach Immobilisierung an mesoporösem Silica verhält sich somit literaturgemäß^[208] und erscheint für die spätere Anwendung der photochromen Funktionen zur Porenzugänglichkeitskontrolle vielversprechend.

6.3. Synthese & Charakterisierung lichtresponsiver, spiropyran- und spirooxazinhaltiger mesoporöser Allylsilicafilme

Im Folgenden wird die das *grafting from* mittels SI-ROMP lichtresponsiver spiropyran- und spirooxazinhaltiger Homopolymere an mesoporöse Allylsilicafilme diskutiert. Ferner werden anschliessend die Eigenschaften der hergestellten mesoporösen polymerfunktionalisierten Allylsilicafilme analysiert. Teile der im Folgenden diskutierten Ergebnisse sind in *J. Mater. Chem. C* 2016 publiziert worden.^[72] Der Ru-Katalysator mit Silananker (Abbildung 67 b)) wurde von Jetmire Mersini zur Verfügung gestellt und die Anbindung dieses Katalysators an die mesoporösen Filme wurde von ihr durchgeführt. Der *N*-Grubbs-Hoveyda-Typ-Katalysator (**22**) wurde von R. Savka zur Verfügung gestellt und alle Experimente zu dessen Synthese wurden von R. Savka durchgeführt.

6.3.1. Herstellung Spiropyran- und Spirooxazinpolymer funktionalisierter mesoporöser Silicafilme: Evaluation drei verschiedener Synthesestrategien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Anbindungsstrategien für Spiropyran- bzw. Spirooxazinpolymer an mesoporösen Silicafilme untersucht (Abbildung 67). Das Ziel dabei war lichtresponsive mesoporöse Filme zu generieren um diese langfristig zur Steuerung von Porenzugänglichkeitsprozessen einzusetzen. Zunächst wurden die, z. B. aus der Dissertation von Helge Schenderlein (AK Biesalski, TU Darmstadt),^[87] bekannten DMAA-SP-Copolymere (**26**) über eine freie radikalische Polymerisation an mesoporöse Silicafilme angebunden, wobei ein maximaler Spiropyrangehalt (Bestimmung mittels ¹H-NMR; siehe Kapitel 8.7.1.) von 14 % in den Polymeren erhalten werden konnte (Abbildung 67 a)). Die beobachteten Spiropyrangehalte passen zu den Messdaten von Helge Schenderlein (AK Biesalski, TU Darmstadt).^[87] Dies ist bei den geringen Polymermengen in Mesoporen deutlich zu wenig, um allgemeine Schalteffekte beobachten zu können. Es konnte keine messbare Verfärbung bei den hier eingesetzten, ca. 200 nm dicken mesoporösen Filmen detektiert werden.

Die letzte und zielführende Methode zur Funktionalisierung mesoporöser Silicafilme mit photoresposiven SP- und SPO-Homopolymeren (Abbildung 67 c)), gelang über einen neuartigen allylfunktionalisierten mesoporösen Silicafilm (Kapitel 6.1.) und einen *N*-Grubbs-Hoveyda-Typ-Katalysator^[113] (**22**), der von Dr. Roman Savka (AK Plenio, TU Darmstadt) zur Verfügung gestellt wurde.

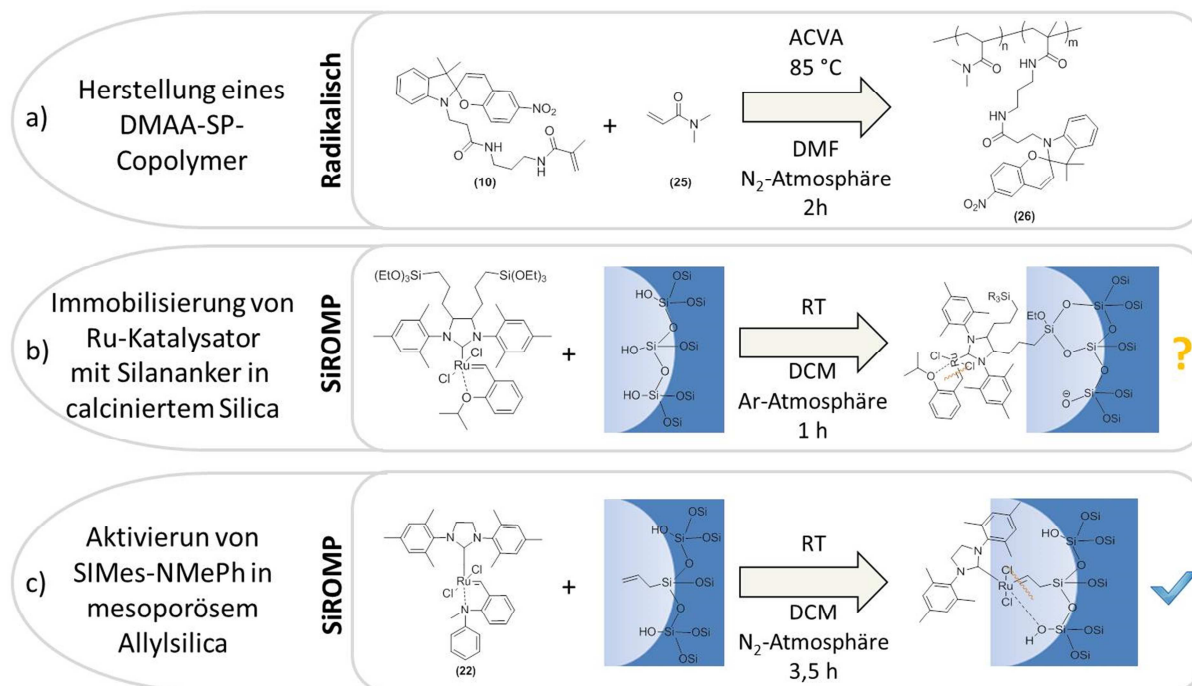


Abbildung 67: Die drei getesteten Polymerisationsstrategien für spiropyran- bzw. spirooxazinpolymerhaltige mesoporöse Silicafilme mit möglichst hoher Funktionsdichte.

Deshalb sollten zur Erhöhung des Spiropyran- bzw. Spirooxazinateils Homopolymere verwendet werden. Da über radikalische Polymerisation bisher keine Spiropyran-/Spirooxazinhomopolymere hergestellt werden können, dies aber laut einiger Literaturbeispiele^[75, 85-86, 127] mittels ROMP möglich sein sollte, wurde die Synthesestrategie auf eine oberflächeninitiierte Ringöffnungsmetathese-Polymerisation zur Synthese von Homopolymeren umgestellt. In diesem Kontext wird zunächst als zweite Strategie (Abbildung 67 b)) die Oberflächenverankerung eines Grubbs-Hoveyda-Typ II Katalysators, der von Dr. Jetmire Mersini (AK Plenio, TU Darmstadt) zur Verfügung gestellt wird, getestet. Dieser konnte in parallelen Arbeiten von J. Mersini über einen Silan-Anker an die Silicaoberfläche von Nanopartikeln gebunden werden und dann eine Polymerisation von der Porenoberfläche aus initiieren.^[116] Bei dieser Strategie bleibt der Katalysator kovalent an die Mesoporenwand gebunden und das Polymer wächst vom Katalysator weg. Diese Strategie hat sich für diese Arbeit jedoch als unpraktikabel erwiesen, da sich die so erzeugten ROMP-Homopolymere des Spiropyrans (**SP-Nb**, **18**) bei Kontakt mit Lösungsmittel vollständig und schnell aus den mesoporösen Filmen herauslösten (siehe Kapitel 10.5., Abbildung 128). Dabei wurde in der verbleibenden Zeit dieser Arbeit nicht final geklärt, ob das Polymer sich vom Katalysator oder sich die Ankergruppe des Katalysators ablöst. Die abgelösten Polymere hatten laut GPC-Analyse (Kapitel 8.2.5.) ein M_w zwischen 13900 g/mol und 14100 g/mol, wie von Sissy Thalmann im Rahmen ihrer Bachelorarbeit^[219] bestimmt wurde.

Dieser konnte an die co-kondensierten Doppelbindungen der Allylsilicafilme (Kapitel 6.3.2.) koordinieren und dann zur oberflächeninitiierten ROMP (*surface initiated* ROMP, SI-ROMP) genutzt werden. Mit dieser Strategie findet das Polymerkettenwachstum nicht dauerhaft an einem Ankerpunkt von den Porenwänden aus statt. Das Kettenwachstum findet hier vom porenwand-abgewandten Ende ausgehend statt, wobei der *N*-Grubbs-Hoveyda-Typ-Katalysator (**22**) am Polymerkettenende verbleibt. Die Polymerkette bleibt hierbei an die Allylgruppen der Porenwände kovalent gebunden. Diese Strategie der Katalysatoraktivierung an oberflächengebundenen Doppelbindungen wurde aus der Literatur übernommen, wobei in der Literatur eine Octenylankerfunktion als Ankergruppe und ein *N*-Grubbs-Hoveyda-Typ-Katalysator auf planaren Siliziumwafer-Oberflächen verwendet wurde.^[84] Im Folgenden werden die Ergebnisse zu dieser erfolgreichen Funktionalisierungsstrategie im Detail vorgestellt.

6.3.2. Ringöffnungsmetathese-Polymerisation der Spiropyran- und Spirooxazinmonomere an mesoporösen Allylsilicafilmen

Die oberflächeninitiierte ROMP an allylfunktionalisierten planaren Oberflächen mit Spiropyranornbornenmonomeren wurde, wie erwähnt, von Locklin *et al.*^[84] beschrieben. Meines Wissens nach handelt es sich bei den im Weiteren vorgestellten Versuchen zu SI-ROMP von SP-Nb (**18**) und SPO-Nb (**21**) (Abbildung 68) um die erste Übertragung auf mesoporöse Oberflächen.

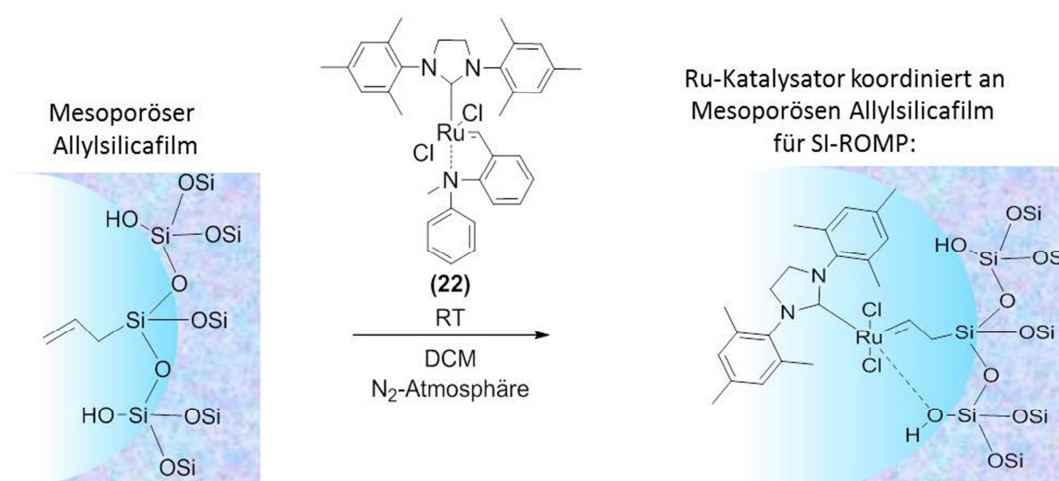


Abbildung 68: Koordination des *N*-Grubbs-Hoveyda-Typ-Katalysators (**22**)^[113] an mesoporöses Allylsilica (20 mol% Allyltriethoxysilan).

Zur Herstellung lichtresponsiver mesoporöser Silicafilme wurde zunächst die Katalysatorkoordination an den in Kap 6.1. beschriebenen mesoporösen Allylsilicafilmen durchgeführt (Abbildung 68). Die Einführung des *N*-Grubbs-Hoveyda-Typ-Katalysators^[113] in mesoporöses Allylsilica wurde durch ellipsometrische Daten bestätigt (Abbildung 69). Es wurde eine mittlere Brechungsindexzunahme von 1,348 ($\pm 0,0003$) (entspricht einer Porosität (Effektive medium Theorie, Kapitel 3.5.) von 23 %) auf 1,387 ($\pm 0,0007$) (entspricht dabei einer ungefähren Porenfüllung von 9 %) beobachtet, was die Anwesenheit von Ru-Katalysator (**22**) in Mesoporen bestätigt. Die Datenauswertung wurde dabei mit einem Einschichtmodell für den funktionalisierten mesoporösen Film durchgeführt (Kapitel 8.2.1.). Die Porosität der unfunktionalisierten Allylsilicafilme liegt dabei bei $\sim 20\text{--}25\%$, gemessen bei einer Luftfeuchtigkeit von $19\text{--}28\%$. Des Weiteren ist hier durch die Katalysatoranbindung ein Schichtdickenzuwachs von etwa 2 nm zu verzeichnen, was bei dichter Belegung einer Monolage des Ru-Katalysators entsprechen würde, nimmt man einen geschätzten Durchmesser von $\sim 2\text{ nm}$ für den Katalysator (**22**) mit gestreckten Bindungen an. Diese erhaltene Schichtdicke scheint für eine planare Allylsilicaschicht (20 mol%) ein realistischer Wert zu sein, legt man eine homogene Verteilung und damit eine Allylfunktion pro 4 Silanolfunktionen zugrunde.

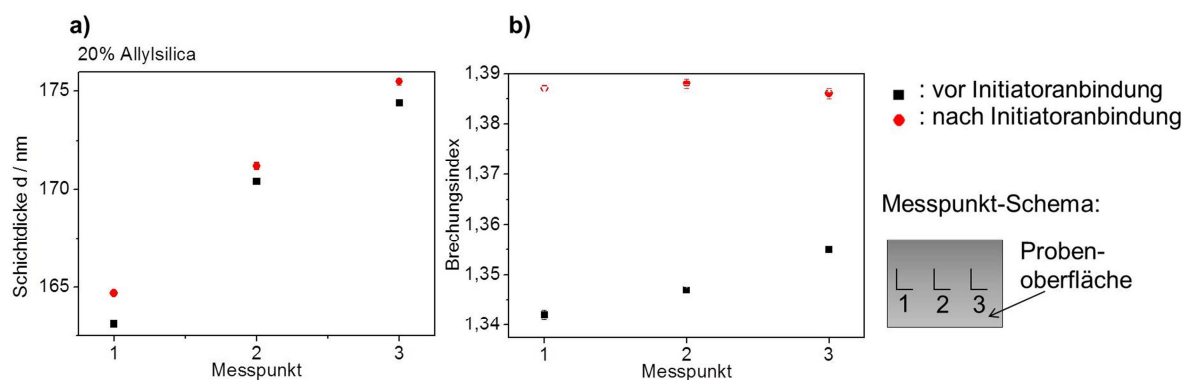
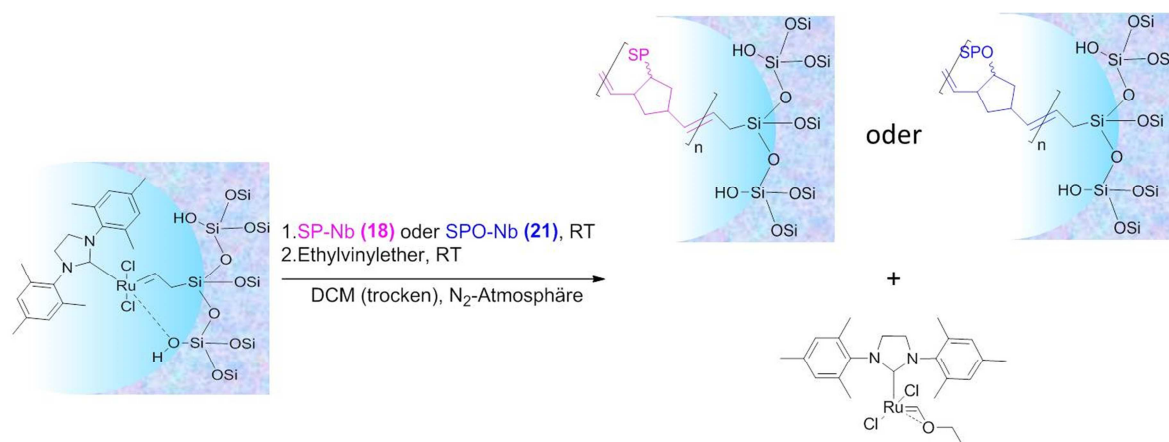


Abbildung 69: Ellipsometrische Untersuchungen vor und nach Katalysatorkoordination an mesoporösen Allylsilicafilm (20 mol%). Dieselben Stellen im Messpunkt-Schema wurden vor und nach der Initiatoranbindung gemessen.

Auf den nun Katalysator-haltigen mesoporösen Allylsilicafilm wird daraufhin die Monomerlösung gegeben (Abbildung 70), um die Ringöffnungsmetathese-Polymerisation zu starten (Synthesebedingungen: Kapitel 8.7.3.). Die Reaktion kann jederzeit durch Zugabe von Ethylvinylether gestoppt werden, sodass die Polymerlänge prinzipiell steuerbar sein sollte.



Fotographische Aufnahmen polymerfunktionalisierter mesoporöser Allylsilicafilme:

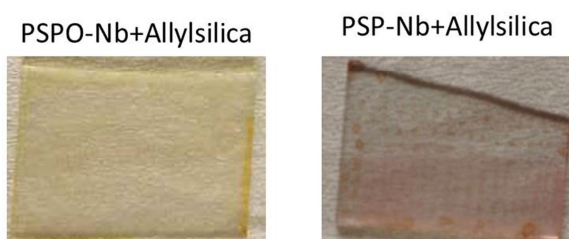


Abbildung 70: Schematische Darstellung der SI-ROMP von SP-Nb (**18**) und SPO-Nb (**21**) an mesoporösen Katalysator (**22**) funktionalisierten Allylsilicafilmen (20 mol%) und photographische Aufnahme der PSP-Nb- (**23**) und PSPo-Nb- (**24**) resultierenden lichtresponsiven mesoporösen Allylsilicafilme unter Umgebungsbedingungen.

Bei der Reaktion des Katalysator-Polymer-Addukts mit Ethylvinylether wechselt das Ru-Zentralatom des Katalysators (**22**) seine Koordination vom Vinylende des Polynorbornenspiropyranhomopolymers zur Methyleinheit des Ethylvinylethers am Ruthenium, wobei ein Metathese-inaktiver Fischer-Carben-Komplex entsteht.^[109] Die so erfolgte PSP-Nb- bzw. PSPo-Nb-Funktionalisierung (**23/24**) ist unter Lichteinfluss bereits mit dem Auge an einer Rosa- bzw. Gelbfärbung der Filme ohne UV-Belichtung sichtbar (fotographische Aufnahmen: Abbildung 70).

Anschließend wurden die PSP-Nb- und PSPo-Nb-funktionalisierten (**23/24**) mesoporösen Allylsilicafilme mittels UATR-IR-Spektroskopie, Rasterkraftmikroskopie, Profilometrie, Ellipsometrie und UV-Vis-Spektroskopie charakterisiert. In Abbildung 71 sind IR-Messungen eines PSP-Nb-haltigen (**23**) Allylsilicafilms (20 mol%) (Abbildung 71 a)) und eines PSPo-Nb-haltigen (**24**) Allylsilicafilms (20 mol%) (Abbildung 71 b)) zusammen mit dem PSP-Nb bzw. PSPo-Nb Homopolymer-IR-Spektrum und dem IR-Spektrum des unfunktionalisierten 20 mol%igen Allylsilicafilms gezeigt.

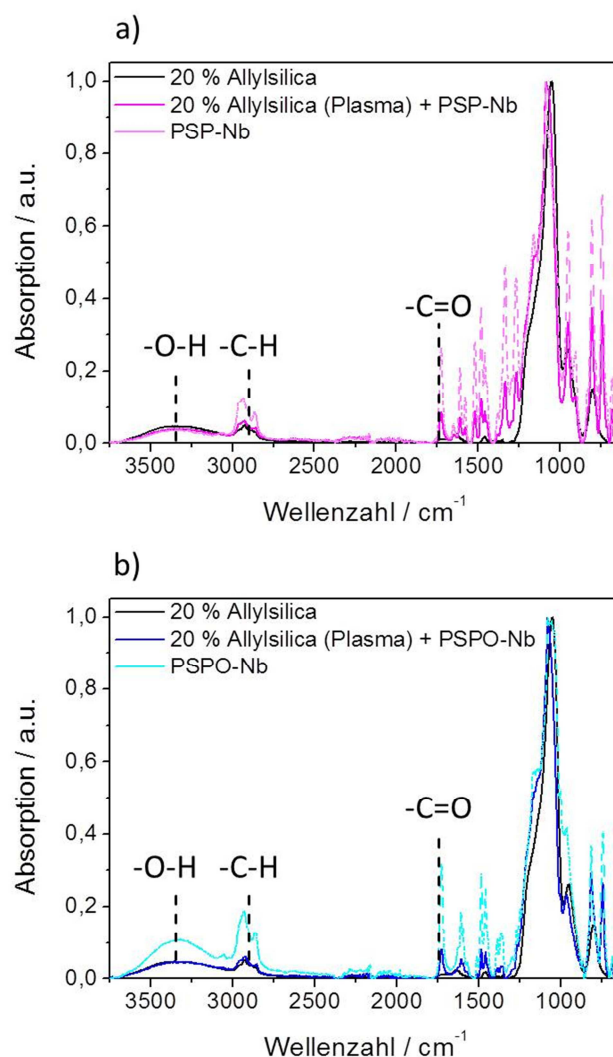


Abbildung 71: UATR-IR-Spektroskopie an 20 % Allylsilica (schwarz) und a) PSP-Nb (**23**) an plasmabehandeltem Allylsilicafilm (magenta) b) PSPO-Nb (**24**) an plasmabehandeltem Allylsilicafilm (blau) und dem reinen korrespondierenden Homopolymer PSP-Nb (**23**) (rosa) a) PSPO-Nb (**24**) b) (türkis). Die UATR-IR-Spektren wurden auf die asymmetrische Si-O-Si Schwingungsbande bei $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ normiert. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

In Abbildung 71 ist zwischen $3000\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$ die Hydroxylgruppensdeformationsschwingungsbande für jede Probe zu erkennen. Zudem ist in beiden Abbildungen 72 a) und b) die Schwingung der CH-Bindung von Methyleinheiten bei 3000 cm^{-1} zu beobachten. Wie zu erwarten ist diese Schwingungsbande für die Homopolymere (PSP-Nb (**23**), PSPO-Nb (**24**)) am stärksten ausgeprägt, da diese anteilig den größten CH-Bindungsanteil in Substanz besitzen. Jedoch sind die Konzentrationen der Homopolymere hier nicht exakt identisch, da die Polymerdichte und die Polymerkettenlängenverteilung im Rahmen dieser Untersuchung nicht kontrolliert wurden. Ferner erhöht sich der CH-Gruppenanteil von der unfunktionalisierten mesoporösen

Allylsilicaprobe (20 mol%) zum homopolymerhaltigen Allylsilicafilm in beiden Fällen für PSPO-Nb (**24**) und PSP-Nb (**23**). Zu berücksichtigen ist, dass die Interpretation auf Basis der CH-Schwingungsbande vorsichtig abzuwägen ist, da jegliche organische Verunreinigung zu einer Intensitätszunahme führen könnte. Ferner ist zu in den polymerhaltigen Filmen eine Zunahme des C=O-Streckschwingung bei 1700 cm^{-1} zu erkennen, die der Esterfunktion des Polymers zugeordnet werden kann und im unfunktionalisierten Allylsilicafilm nicht sichtbar ist. Dies ist ein Nachweis der Funktionalisierung mit PSP-Nb (**23**) und PSPO-Nb (**24**) nach SI-ROMP in den Allylsilicafilmen. Alle weiteren auftretenden Banden sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Außerdem sind auch die charakteristischen Signale für mesoporöse Allylsilicafilme zu beobachten, wie die Absorptionsbande der Allylfunktion ($\tilde{\nu} = 1636\text{ cm}^{-1}$), die asymmetrische Si-O-Si-Schwingungsbande ($\tilde{\nu} = 1052\text{ cm}^{-1}$) und die Si-OH-Bande ($\tilde{\nu} = 956\text{ cm}^{-1}$).

Tabelle 10: Zusammenfassung der charakteristischen Banden, die in den IR-Spektren von PSP-Nb (**23**) und PSPO-Nb (**24**), als auch den homopolymerhaltigen Allylsilicafilmen beobachtet werden. Die Schwingungsbande* des aromatischen Amins bei 1259 cm^{-1} gilt nur für den PSPO-Nb-haltigen (**24**) Film.

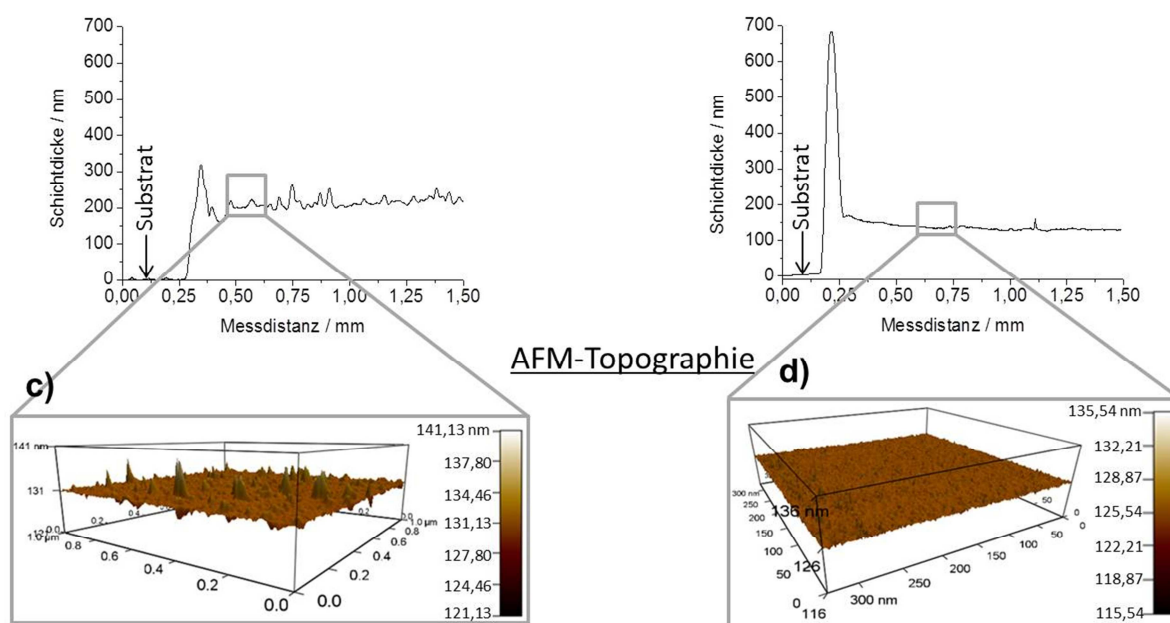
Frequenz / cm^{-1}	Schwingungstyp
3000–3600	-OH
3000–2850	-CH
1700	C=O (Ester)
1452	C-H (Methylen-Gruppe)
1387	C-H (geminale Dimethyl)
1259	C-N (aromatisches Amin)*
1052	Si-O-Si
956	Si-OH

Wie bereits in Kapitel 6.1.1. erwähnt wurde gemeinsam mit Babu *et al.*^[92] (AG Schneider/TU Darmstadt) ein CO₂-Plasmaprotokoll auf diese mesoporösen Allylsilicafilme übertragen, wodurch eine chemische Deaktivierung der äußeren Oberfläche vorgenommen werden konnte. Damit war es möglich die SI-ROMP von SP-Nb (**18**) und SPO-Nb (**21**) nur in den Poren durchzuführen. Abbildung 72 stellt vergleichend die strukturelle Charakterisierung zweier spirooxazinhaltiger mesoporöser Allylsilicafilme dar, von denen ein Film nicht plasmabehandelt (Abbildung 72 a)) und ein Anderer plasmabehandelt (also ohne Polymer auf der äußeren Oberfläche) (Abbildung 72 b)) ist. Die Abbildung 72 fasst ellipsometrische Daten, Profilerdaten und rasterkraftmikroskopische Aufnahmen zusammen.

a) Allylsilica + PSPO-Nb

b) Allylsilica (Plasma) + PSPO-Nb

Profilometrie



Ellipsometrie

e) Allylsilica + PSPO-Nb

vor Polymerisation	Position 2	Position 3
d (20% Allylsilica)	169.0 nm \pm 0,2 nm	169,9 nm \pm 0,1 nm
n (20% Allylsilica)	1,371 \pm 0,001	1,367 \pm 0,000
RMSE	1,428	0,958
nach Polymerisation	Position 2	Position 3
d (Polymer/Oberfläche)	62,7 nm \pm 0,7 nm	62,4 nm \pm 1,0 nm
n (Allylsilica+PSPO-Nb)	1,395 \pm 0,011	1,383 \pm 0,017
RMSE	2,017	3,413

f) Allylsilica (Plasma) + PSPO-Nb

vor Polymerisation	Position 1	Position 2	Position 3
d (20% Allylsilica)	166,8 nm \pm 0,4 nm	169,9 nm \pm 0,6 nm	180,0 nm \pm 0,1 nm
n (20% Allylsilica)	1,364 \pm 0,002	1,360 \pm 0,002	1,374 \pm 0,000
RMSE	1,965	2,496	0,369
nach Polymerisation	Position 1	Position 2	Position 3
d (Polymer/Oberfläche)	162,3 nm \pm 0,7 nm	157,4 nm \pm 0,3 nm	164,8 nm \pm 0,3 nm
n (Allylsilica+PSPO-Nb)	1,388 \pm 0,002	1,392 \pm 0,001	1,392 \pm 0,001
RMSE	4,288	2,525	2,349

Abbildung 72: Vergleich spirooxazinpolymerhaltiger (PSPO-Nb) (**24**) mesoporöser Allylsilicafilme vor und nach CO₂-Plasmabehandlung. Die mesoporösen Filme vor Plasmabehandlung enthalten kein Polymer. Nur Filme nach Plasmabehandlung wurden auch PSPO-Nb (**24**) funktionalisiert. Profilometerdaten zu a) PSPO-Nb-haltigem Allylsilicafilm und b) PSPO-Nb-haltigem plasmabehandeltem Allylsilicafilm. c) AFM-Topographien des PSPO-Nb-haltigen Allylsilicafilms und des d) PSPO-Nb-haltigen Allylsilicafilms gemessen von Dr. Christian Dietz (AG Stark/TU Darmstadt) nach CO₂-Plasmabehandlung nach Babu *et al.*^[92] e) Bekräftigend werden Ellipsometriemessdaten des e) PSPO-Nb-haltigen Allylsilicafilms und des f) PSPO-Nb-haltigen Allylsilicafilms mit Plasmabehandlung. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

Der Schichtdickenzunahme auf den Allylsilicafilmen (20 mol%) nach Ringöffnungsmetathese-Polymerisation wurde nach Extraktion nicht kovalent angebundener Monomere/Polymere in DMF in Abbildung 72 e), f) mittels Ellipsometrie und Profilometermessungen (Abbildung 72 a), b)) bestätigt. Die ellipsometrischen Daten des nicht plasmabehandelten mesoporösen Films, bei der auch eine Polymerisation auf dem mesoporösen Film nicht verhindert werden kann, wurden mittels eines Zweischicht-Modell durchgeführt (Kapitel 3.5.). Hierbei wurde die Schichtdicke, analog der Messung der unfunktionalisierten mesoporösen Filme ohne Polymer zusammen mit dem Brechungsindex des PSPO-Nb (**24**) (näherungsweise $n = 1,5$)^[87] auf der Oberfläche konstant gesetzt, während der Brechungsindex des Films und die Schichtdicke der neuen Polymerschicht auf dem Film durch iterative Anpassung an die Messdaten ermittelt wurde. In den ellipsometrischen Daten des plasmaunbehandelten Films sieht man eine Schichtdickenzunahme von 62 nm sowie eine deutliche Brechungsindexzunahme von $0,021 \pm 0,006$ in der mesoporösen Schicht, was für zusätzliches Material in den Mesoporen als auch auf der Filmoberfläche spricht. Wenn man grob die Kettenlänge über die Monomermenge im Rückrad für die erhaltenen Werte für M_w (PSP-Nb / (**23**)) zwischen $6,68 \times 10^4$ g/mol und $3,15 \times 10^4$ g/mol (Kapitel 6.2.2. / Tab. 6) abschätzt für Bindungseinheiten (eine C-C-Bindungslänge 0,154 nm) im Rückrad pro Monomer, so kann eine Kettenlänge von 48 nm bis 103 nm bei voller Streckung abgeschätzt werden. Der ellipsometrisch ermittelte Schichtdickenzuwachs von 62,7 nm aus Abbildung 72 e) liegt in diesem Bereich. Nach einer CO₂-Plasmabehandlung^[92] (Kapitel 6.1.1.) und einer darauf folgenden Polymerisation ist im Mittel eine immer noch 20 %ige Porosität mit $6 \% \pm 2 \%$ Porenfüllung (Kapitel 3.5., Gleichung (3-37)) zu beobachten, wobei der erhöhte RMSE auf eine inhomogene Polymerverteilung hindeuten könnte (Abbildung 72 f)). Trotzdem ist die Porenfüllung, sichtbar an der Brechungsindexänderung, mit und ohne CO₂-Plasmabehandlung vergleichbar. Das Vorhandensein von Polymer CO₂-Plasmabehandlung auf der Filmoberfläche wird durch Profilometerdaten (Abbildung 72 b)) bekräftigt. Hier wird eine scheinbare mittlere Gesamtschichtdicke von etwa 230 nm nach der Polymerisation gemessen, was im Einklang mit den Ellipsometriedaten steht, falls die Summe aus mesoporösem Film und Polymerschicht gebildet wird.

Neben der Verfolgung des Schichtdickenzuwachses wurde mit Unterstützung von Dr. Christian Dietz (AG Stark / TU Darmstadt) eine Topographie der Oberfläche PSPO-haltiger (**24**) Allylsilicafilme (20 mol%) mittels Rasterkraftmikroskopie aufgenommen (Abbildung 72 c), d)). In den Profilometerdaten ist der Abschnitt markiert in dem die AFM-Daten aufgenommen wurden. Eine Detailaufnahme ist zudem in Abbildung 73 gezeigt.

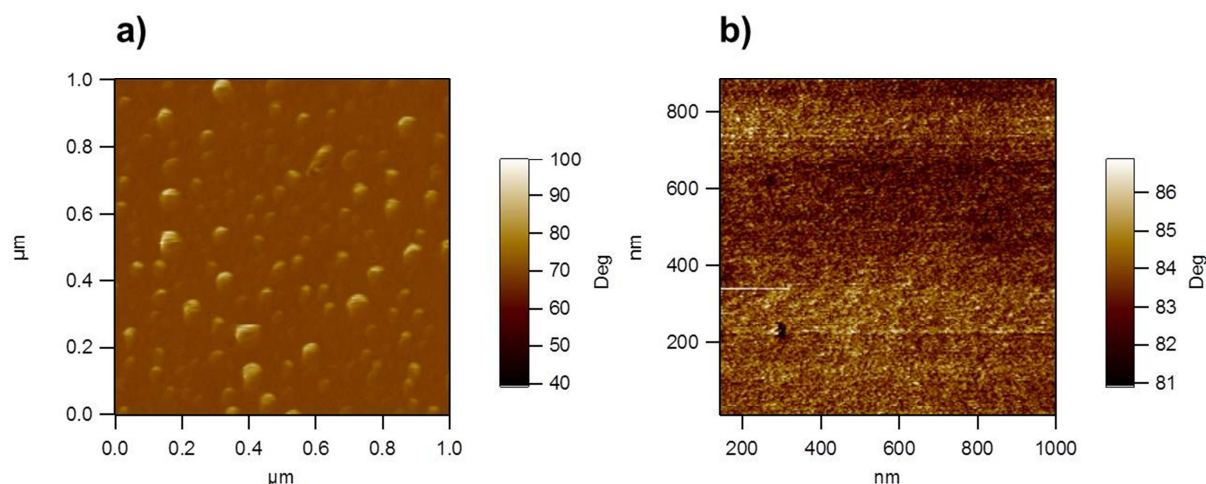


Abbildung 73: Phasenbilder aus Rasterkraftmikroskopie eines b) plasmabehandelten und a) -unbehandelten spirooxazinpolymerhaltiger (**24**) mesoporöser Allylsilicafilme. Die AFM-Messungen wurden von Dr. Christian Dietz (AG Stark/TU Darmstadt) durchgeführt.

In den Phasenbildern (Abbildung 73) ist für den nicht plasmabehandelten Film (Abbildung 73 a)) eine deutlich inhomogenere chemische Umgebung auf der Oberfläche (auf Nanometerskala) zu beobachten, als für den plasmabehandelten Film (Abbildung 73 b)), auf dem zuvor alle Allylfunktionen für den Ru-Katalysator (**22**) zerstört wurden. Vor der Polymerisation und der Plasmabehandlung des Allylsilicafilms wurde an Position 1 eine Schichtdicke von 167 nm ermittelt, und nach der Polymerisation und vorangegangener Plasmabehandlung eine resultierende Schichtdicke von 163 nm (Abbildung 72 f)), was neben der niedrigen Oberflächenrauigkeit ein zusätzliches Indiz für die Zerstörung der äußeren Oberfläche ist. Zusammen mit IR-, AFM- und Ellipsometriedaten deuten damit auf eine Polymerisation ausschließlich in den Poren, nach CO₂-Plasmabehandlung hin. Die Brechungsindexzunahme wie z. B. an Position 1 von 1,364 auf 1,388 (Abbildung 72 f)) untermauert diese Beobachtung. Dass in den Mesoporen lichtresponsive Funktionen vorliegen, wird durch UV/Vis-Spektroskopie und die Merocyaninabsorption bei 608 nm (PSPO-Nb (**24**)) bzw. 568 nm (PSP-Nb (**23**)) nach UV-Belichtung bestätigt (Abbildung 75). Über die Länge der Polymereinheiten in den Mesoporen konnte im Rahmen dieser Arbeit, wegen der großen benötigten Fläche an polymerisiertem mesoporösem Allylsilica für ein *Degrating* keine exakte Aussage getroffen werden. Als Anhaltspunkt dienen jedoch die GPC-Daten der Lösungspolymere plasmabehandelter Substrate, an denen SI-ROMP mit SP-Nb (**18**) und SPO-Nb (**21**) durchgeführt wurden. Das dabei detektierte Molekulargewicht (Kapitel 6.2.3., Tabelle 5) liegt bei PSP-Nb (**23**) in der Größenordnung von $M_w = 3,15 \times 10^4$ g/mol und für das Spirooxazinpolymer PSPO-Nb (**24**) im Bereich von

$M_w = 1,49 \times 10^4$ g/mol). Diese Lösungspolymere können entstehen, da der Katalysator **(22)** im Überschuss zugegeben wurde und damit die nicht an Allylfunktionen der Filme koordinierten Katalysatormoleküle ungebundenes Homopolymer **(23/24)** bilden können. Die resultierende Lösungspolymerkettenlänge entspricht dabei nicht der Kettenlänge des oberflächengebundenen Polymers, da in sich beide Fälle der ROMP bzw. SI-ROMP in Ihrer Kinetik unterscheiden. Die Polymere in den Mesoporen werden wahrscheinlich kürzer ausfallen, sind aber stabil angebunden. Dass kein Ausdiffundieren in Kontakt mit Lösungsmittel beobachtet, nach Extraktion stattfindet wird in Abbildung 74 gezeigt. Die Referenzdaten für die Polymerkettenlänge werden in Kapitel 6.2.2. Tabelle 6.

Extraktionsverhalten der lichtresponsiven Polymere aus mesoporösen Allylsilicafilmen

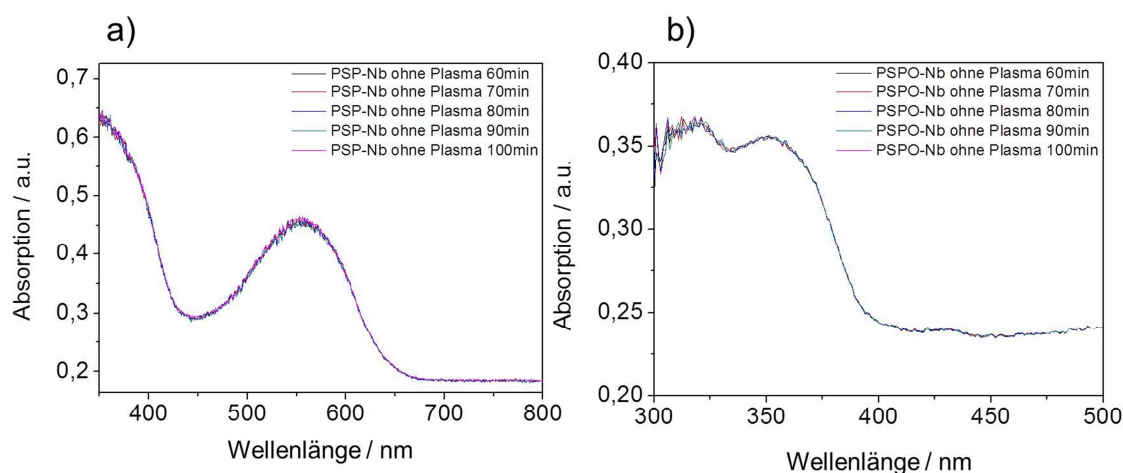


Abbildung 74: UV/Vis-spektroskopische Untersuchung zu Extraktionsverhalten a) spiropyran- und b) spirooxazinpolymerhaltiger mesoporöser Allylsilicafilme

Um die Stabilität spiropyran- **(23)** und spirooxazinpolymerhaltiger **(24)** mesoporöser Allylsilicafilme zu untersuchen wurden die Filme einer 100 minütigen Extraktion in Aceton bei Raumtemperatur unterzogen. Abbildung 75 zeigt UV/Vis-Absorptionsspektren der plasmabehandelten mesoporösen Allylsilicafilme mit Spiropyranpolymer **(23)** (Abbildung 74 a)) und Spirooxazinpolymer **(24)** (Abbildung 74 b)), die ab 60 min Extraktionszeit in Aceton in 10 Minuten Abständen aufgenommen wurden. Die unveränderten Absorptionswerte nach 60 min Extraktionszeit deuten darauf hin, dass die PSPO-Nb/PSP-Nb-funktionalisierten mesoporösen Filme in Aceton (gutes Lösungsmittel für PSP-Nb **(23)**, PSPO-Nb **(24)**) stabil sind und eine Extraktionszeit von 60 min ausreichend ist.

6.4. UV/Vis-Spektroskopie an spiropyran- und spirooxazinhaltigen mesoporösen Allylsilicafilmen

Im Folgenden werden UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen spiropyran- (PSP-Nb) und spirooxazinhaltiger (PSPO-Nb) mesoporöser Allylsilicafilme diskutiert.

6.4.1. Lichtresponsivität der spiropyran- und spirooxazinhaltigen mesoporösen Allylsilicafilme

Nach der strukturellen Charakterisierung spiropyran- (**23**) und spirooxazinhaltiger (**24**) mesoporöser Allylsilicafilme (20 mol%) wurden UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, die zu einem besseren Verständnis des Schaltverhaltens führen sollen. Dies ist die Grundvoraussetzung für eine potentielle Anwendung in lichtresponsiven Membranen. Hierbei wurden vor allem die lichtresponsiven Filme mit und ohne Plasmabehandlung verglichen. Eine Übersicht zur UV-Stabilität unter reversibler Schaltung der mesoporösen lichtresponsiven Allylsilicafilme befindet sich in Kapitel 6.2.5 (Abbildung 66 e) bis h)). In Abbildung 75 sind alle Absorptionsspektren spiropyran- und spirooxazinhomopolymer funktionalisierter mesoporöser Allylsilicafilme (20 mol%) zusammengefasst.

Die Absorptionswellenlängen (Abbildung 75) der lichtresponsiven Polymere (**PSP-Nb**, **23**) und (**PSPO-Nb**, **24**) in mesoporösen Allylsilicafilmen entsprechen dabei denen der Lösungspolymere PSP-Nb und PSPO-Nb (Kapitel 6.2.3.). Neben der Merocyaninabsorption bei 608 nm ist für spirooxazinhaltige Filme, wie schon für das Lösungspolymer PSPO-Nb (**24**), eine Merocyaninabsorption bei 426 nm vorhanden, die auf das Vorhandensein von gestapelten Spirooxazineinheiten hindeuten könnte.^[196] Diese relativ geringe Absorption ist bei den plasmabehandelten Proben nicht mehr eindeutig detektierbar, was auf kurze Ketten in den Poren hindeuten könnte, weil damit eine niedrigere Merocyaninabsorption einhergehen sollte.

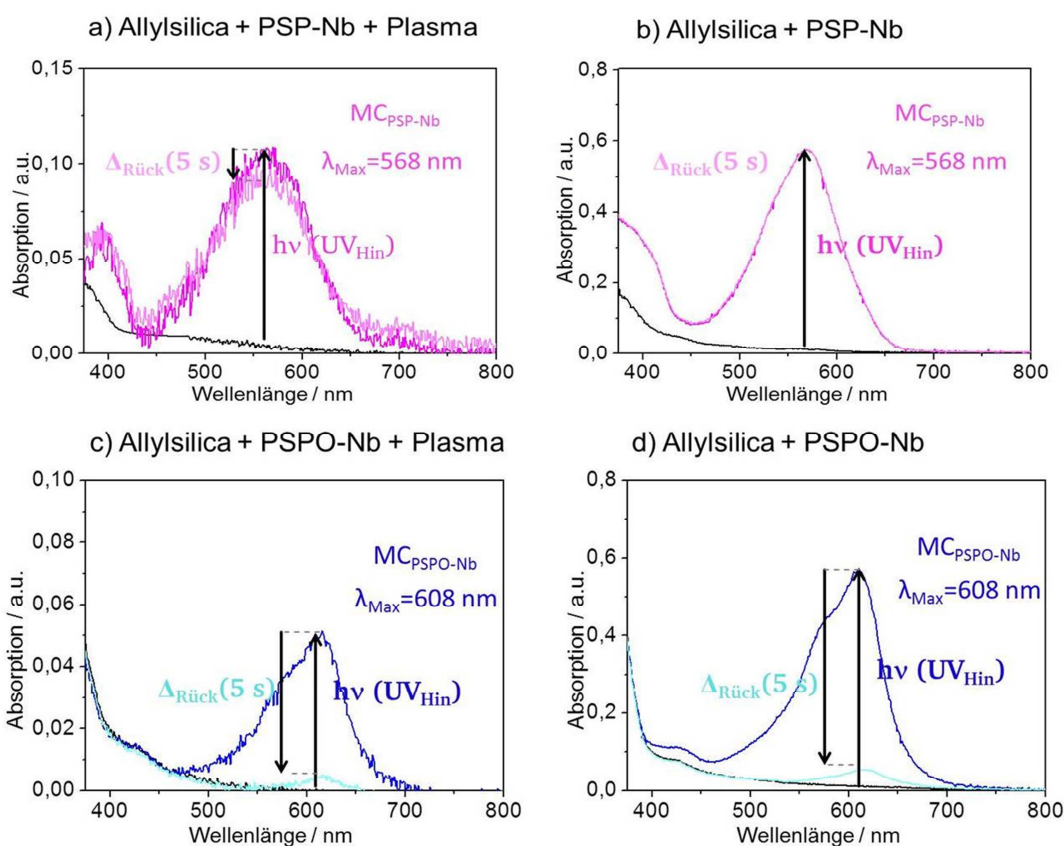


Abbildung 75: UV/Vis-Absorptionsspektren spiropyran- (**PSP-Nb, 23**) und spirooxazinhaltiger (**PSPO-Nb, 24**) mesoporöser Allylsilicafilme (20 mol%) mit und ohne Plasmabehandlung. a) PSP-Nb (**23**) nach Plasmabehandlung, b) PSP-Nb (**24**) ohne Plasmabehandlung, c) PSPO-Nb (**24**) nach Plasmabehandlung, d) PSPO-Nb (**24**) ohne Plasmabehandlung. In blau bzw. rosa ist das Absorptionsspektrum nach einer Belichtung von 8 s bzw. 25 s dargestellt. In türkis sind für PSPO-Nb (**24**) funktionalisierte Allylsilica in c) und d) die Absorptionsspektren nach 5 s zu sehen. In schwarz sind die Absorptionsspektren vor UV-Belichtung zu sehen. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

Außerdem ist in den Absorptionsspektren in Abbildung 75 a)–d) zu sehen, dass die plasmabehandelten Filme (Abbildung 75 a), c)) eine geringere Merocyaninabsorption zeigen (ca. 17 % für PSP-Nb (**23**) (bei $\lambda = 568$ nm) und 8 % für PSPO-Nb (**24**) (bei $\lambda = 608$ nm) im Vergleich zu einem nicht-plasma behandelten Film. Dies deutet ebenfalls auf eine geringere Menge an lichtresponsiver Einheiten innerhalb der Poren im Vergleich zur zusätzlichen Polymeranbindung auf der äußeren Oberfläche hin und steht im Einklang mit den vorher diskutierten Daten aus AFM und Ellipsometriemessungen (Abbildung 72). Verglichen mit den UV/Vis-Spektren der Lösungspolymere in Kapitel 6.2.3., zeigen die Messungen in Abbildung 75 eine langsamere thermische Rückschaltung (k_{therm}) von der offenen Merocyanin- in die geschlossene Spiroform. Dies wird bei Betrachtung der Intensität der Merocyaninbande bei $\lambda_{PSP-Nb} = 568$ nm und bei $\lambda_{PSPO-Nb} = 608$ nm sichtbar (Abbildung 75). Diese Beobachtung wird im Unterkapitel „thermische Rückschaltung“ (k_{therm}) näher diskutiert. Abgesehen davon sind

in den Absorptionsspektren zunächst keine ausgeprägte Unterschiede zwischen Lösungspolymeren und an einen mesoporösen Film gebundene Polymere oder zwischen plasma und nicht plasma behandelten Proben zu erkennen.

UV-lichtinduzierte Schaltung von der Spiroform in die Merocyaninform

Im Folgenden werden die PSP-Nb- (**23**) und PSPO-Nb-funktionalisierten (**24**) mesoporösen Filme auf ihre Schaltkinetik unter UV-Belichtung von der geschlossenen Spiroform in die geöffnete Merocyaninform beschrieben (Abbildung 76).

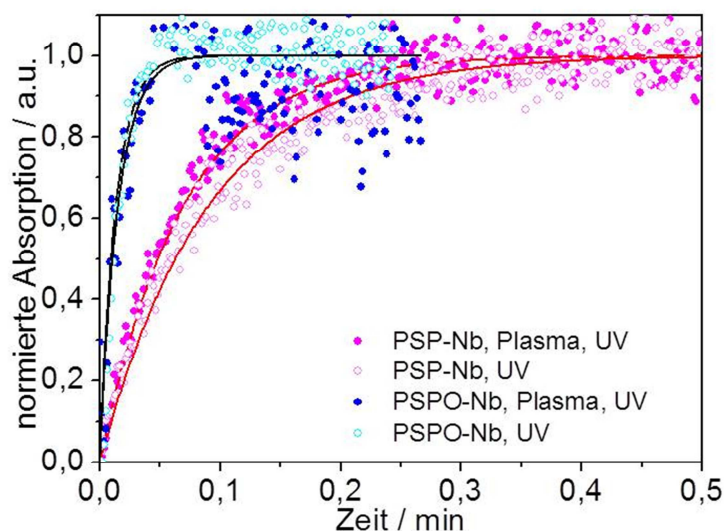


Abbildung 76: UV-Belichtung der mesoporösen lichtresponsiven PSP-Nb-/PSPO-Nb-funktionalisierten, plasmabehandelten Allylsilicafilme in DMF für PSP-Nb (**23**) a (rosa volle Punkte), der nicht plasmabehandelten PSP-Nb (**23**) funktionalisierten mesoporösen Allylsilicafilme (rosa leere Punkte), PSPO-Nb (**24**) Plasma (blau volle Punkte), PSPO-Nb (**24**) kein Plasma (türkise leere Punkte). Hier wurden die Messdaten der plasmabehandelten Filme mit dem Savitzky-Golay Filter zur besseren Anschaulichkeit geglättet. Die Beschreibung des Filterprozesses ist in Kapitel 8.2.3. beschrieben und die Originaldaten sind im Anhang in Abbildung 123 aufgeführt.^[220] Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

Die UV-Schaltung von der geschlossenen Spiroform in die offene Merocyaninform folgt auch für das in Mesoporen gebundenen PSP-Nb (**23**) und PSPO-Nb (**24**), wie bereits für die Polymere in Lösung (Kapitel 6.2.3.), einer Kinetik erster Ordnung. Auf der Basis der Ergebnisse und der Erwartung auf Basis von Literatur^[121] für die Lösungspolymere war die Schaltgeschwindigkeit für das Spirooxazinpolymer (**24**) auch in den Mesoporen deutlich höher, als für das Spiropyran PSP-Nb (**23**). Zu dem Fit des plasmabehandelten PSPO-Nb-funktionalisierten Allylsilicafilms (Abbildung 76) war das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis sehr

hoch, da die Schaltung sehr schnell verläuft und die Absorption relativ gering ist, was zu einem größeren Fehler in der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten führt. Die Messung wurde mehrfach an unterschiedlichen Messpunkten wiederholt. Dabei bleiben die Messgenauigkeit und damit die Genauigkeit der Geschwindigkeitskonstanten in der gleichen Größenordnung.

Die genauen Geschwindigkeitskonstanten der UV-Schaltung von der Spiroform in die Merocyaninform, als auch die der thermischen Relaxierung von der Merocyaninform in die Spiroform und der Vis-induzierten Rückschaltung (k_{vis}) von der Merocyaninform in die Spiroform sind im Detail in Tabelle 11 dargestellt. Die UV-Schaltung der PSPO-Nb **(24)** funktionalisierten Allylsilicafilme (Belichtungsbedingungen (Kapitel 8.2.3.)) erfolgt sehr schnell ($k_{UV} = 1,1 \text{ s}^{-1}$) beobachtet werden. Dabei kann in der hier vorliegenden experimentellen Auflösung kein Unterschied zwischen plasmabehandelten Filmen, die lediglich innerhalb der Mesoporen mit PSPO-Nb funktionalisiert sind und nicht plasmabehandelten Filmen, die auch Polymer auf der planaren, äußeren Oberfläche haben, detektiert werden. Die beobachtete Zeitkonstante von $k_{UV} = 1,1 \text{ s}^{-1}$ entspricht der Schaltgeschwindigkeit $k_{UV} = 1,341 \pm 0,056 \text{ s}^{-1}$ des Lösungspolymers PSPO-Nb in DMF bei Raumtemperatur.

Die Schaltung der PSP-Nb **(23)** funktionalisierten Allylsilicafilme verläuft langsamer als die der PSPO-Nb **(24)** funktionalisierten Allylsilicafilme (Tabelle 11). Die nicht plasmabehandelten Filme ohne Polymer auf der äußeren planaren Oberfläche schalten unter UV-Belichtung etwas langsamer ($k_{UV} = 0,2 \text{ s}^{-1}$) als die nicht plasmabehandelten Filme ($k_{UV} \approx 0,25 \text{ s}^{-1}$). Dies könnte auch ein Hinweis auf weniger Polymer in den Poren im Vergleich zur äußeren Oberfläche sein. Das würde wiederum weniger Polymer-Polymer-Interaktion bedingen, was eine Erklärung für eine langsamere UV-Schaltung sein könnte. Die langsamere UV-Schaltung des PSP-Nb **(23)** an Allylsilica, im Vergleich zu PSPO-Nb **(24)** an Allylsilica entspricht unseren Erwartungen, da schon das PSPO-Nb **(24)** eine schnellere Umwandlung zeigt, als das PSP-Nb **(24)** (Kapitel 6.2.3.). Die PSPO-Nb **(24)** bzw. PSP-Nb **(23)** haltigen Allylsilicafilme schalten interessanterweise unter UV-Beichtung langsamer in die Merocyaninform, als die freien Polymere in DMF. In der Literatur sind ähnliche Beobachtungen für photochrome Farbstoffe, wie Spiropyrane und Spirooxazine in starren Matrices, wie Silica, mit hohen Glasübergangstemperaturen gemacht worden.^[194] Somit könnte die langsamere UV-Schaltung eventuell auf Glasübergangstemperatur-bedingte Effekte der umgebenden mesoporösen Matrix zurückzuführen sein. Zudem ist bekannt, dass Silicamesoporen Spiropyranfunktionen in der Merocyanainform prinzipiell Wasserstoffbrückenbindungen zu Silanolgruppen aufbauen.^[221] Dies könnte das

Gleichgewicht auf die Merocyaninseite verschieben und die Schaltkinetik beeinflussen. Allerdings ist ein entgegengesetztes Verhalten zu beobachten. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Zusammenfassung der Geschwindigkeitskonstanten der Schaltung spiropyran- (**23**) und spirooxazinhaltiger (**24**) mesoporöser Allylsilicafilme (20 mol%) mit und ohne Plasmabehandlung. Ermittelt aus UV/Vis-spektroskopischen Messungen, die in den Abbildungen 77–79 gezeigt werden. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

Probenbeschreibung	k_{UV} / s^{-1}	k_{therm} / s^{-1}	k_{vis} / s^{-1}
PSP-Nb ohne Plasmabehandlung	$0,204 \pm 0,004$	-	$0,170 \pm 3 \times 10^{-4}$
PSP-Nb mit Plasmabehandlung	$0,247 \pm 0,005$	$0,001 \pm 5 \times 10^{-7}$	-
PSPO-Nb ohne Plasmabehandlung	$1,080 \pm 0,054$	$0,770 \pm 0,003$	-
PSPO-Nb mit Plasmabehandlung	$1,195 \pm 0,306$	$0,910 \pm 4 \times 10^{-4}$	-

Die UV-Schaltung für PSP-Nb (**23**) in die offene Merocyaninform läuft auf mesoporösen Allylsilicafilmen mit und ohne Plasma deutlich schneller ab als für das Monomer SP-Nb (**18**) in Lösung. Dabei liegt die Geschwindigkeitskonstante mit $k_{UV} = 0,204 \pm 0,004 s^{-1}$ für die nicht plasmabehandelte Probe mit PSP-Nb (**23**) im selben Bereich, wie die des PSP-Nbs (**23**) in Lösung ($k_{UV, PSP-Nb} = 0,217 \pm 0,011 s^{-1}$). Das an den mesoporösen Film gebundene Spirooxazinhomopolymer (**24**) ohne Plasmabehandlung zeigt mit k_{UV} von $1,080 \pm 0,054$ eine langsamere UV-Schaltung, als das PSPO-Nb (**24**) Lösungspolymer in DMF ($1,341 \pm 0,056 s^{-1}$) (Tabelle 7). Das deutet auch wiederum auf die literaturbekannte^[194] Existenz eines Confinementeinflusses von Matrices höherer Glasübergangstemperatur hin, wofür mesoporöses Silica ein Beispiel ist, woraus sich eine langsamere Schaltung photochromer Farbstoffsysteme ergeben könnte.

Thermisches Rückschalten (k_{therm}) von der Merocyaninform in die Spiroform

Neben der Schaltung PSP-Nb (**23**) und PSPO-Nb (**24**) funktionalisierter mesoporöser Allylsilicafilme von der Spiroform in die Merocyaninform unter UV-Belichtung wurde auch die thermische Rückschaltung (k_{therm}) der Merocyaninform in die Spiroform bei Raumtemperatur bezüglich ihrer Kinetik UV/Vis-spektroskopisch analysiert (Abbildung 77). Abgesehen von dem nicht-plasmabehandelten PSP-Nb (**23**) funktionalisierten mesoporösen Allylsilicafilm konnten die thermischen Rückschaltungen (k_{therm}) aller untersuchten funktionalisierten

mesoporösen Allylsilicafilme, mit einer Exponentialfunktion 1.Ordnung (Kapitel 3.3.) beschrieben werden.

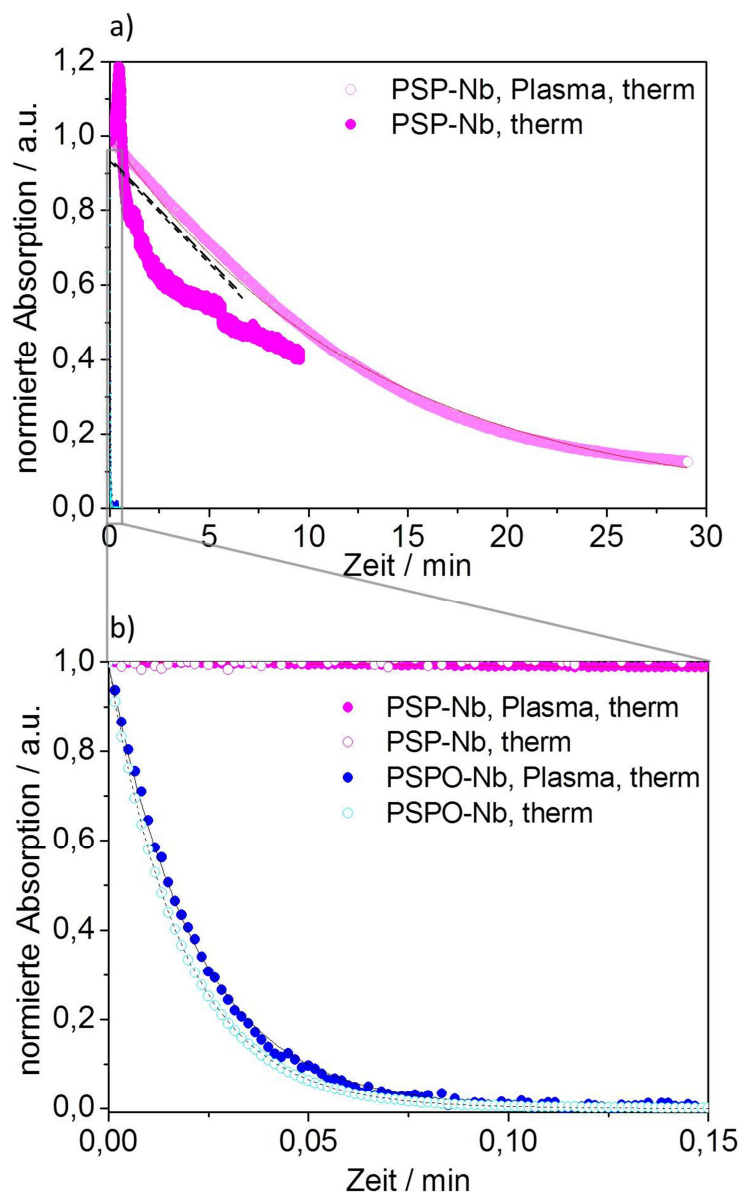


Abbildung 77: a) Thermische Rückschaltung (k_{therm}) von Merocyaninform nach Spiroform in den Gleichgewichtszustand mesoporöser lichtresponsiver spiropyran- und spirooxazinhaltige Allylsilicafilme in DMF. b) Zoom von a) zur Verdeutlichung der thermischen Rückschaltgeschwindigkeit (k_{therm}) spirooxazinhaltiger Hybridmembranen. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

Dieses abweichende Verhalten wurde in allen im Rahmen dieser Arbeit mit PSP-Nb (**23**) und PSPO-Nb (**24**) funktionalisierten mesoporösen Allylsilicafilmen beobachtet (siehe Abbildung 124). Von Locklin *et al.*^[84] wurde für Mikrokapillaren, die über oberflächeninitiierte ROMP (SI-ROMP) mit PSP-Nb (**23**) funktionalisiert wurden, die thermische Rückschaltung (k_{therm}) in Acetonitril ebenfalls mit einer Kinetik erster Ordnung beschrieben.^[127] Die Geschwindigkeitskonstante betrug dabei $4,4 \times 10^{-4} \pm 0,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.^[127]

Diese ist im Vergleich zur thermischen Rückschaltung (k_{therm}) in PSP-Nb-haltigen (23) plasmabehandelten mesoporösen Allylsilicafilmen ($k_{therm} = 0,001 \pm 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) drei Größenordnungen schneller.

In Abbildung 62 d) (Kapitel 6.2.3.) ist zu sehen, dass PSPO-Nb (24) thermisch sehr schnell (in 6 sek, $k_{therm} = 1,079 \pm 0,041 \text{ s}^{-1}$) von Merocyaninform nach Spiroform zurückschaltet. In unserer experimentellen Auflösung war dabei im Fall von PSPO-Nb (24) funktionalisierten Allylsilicafilmen, wie auch für die UV-Schaltung, kein Unterschied zwischen Plasma und nicht Plasma behandelten Filmen erkennbar (Abbildung 77, Tabelle 11). Im Vergleich zu PSPO-Nb (24) funktionalisierten mesoporösen Allylsilicafilmen (Abbildung 77) ($k_{therm} = 0,001 \pm 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (kein Plasma)) schalten nicht-plasmabehandelte PSP-Nb (24) funktionalisierte mesoporöse Allylsilicafilme (Abbildung 77) thermisch deutlich langsamer von der offenen Merocyaninform in die geschlossene Spiroform. Sogar nach 30 min ist die thermische Rückschaltung (k_{therm}) bei Raumtemperatur für nicht-plasmabehandelte PSP-Nb (24) funktionalisierte mesoporöse Allylsilicafilme noch nicht vollständig abgeschlossen. Plasmabehandelte PSP-Nb-funktionalisierte (24) Allylsilicafilme zeigen interessanterweise eine schnellere thermische Rückschaltung (k_{therm}) von der offenen Merocyaninform in die geschlossene Spiroform, als nicht-plasmabehandelte PSP-Nb-funktionalisierte (24) Allylsilicafilme (Abbildung 77). Dieser Trend wurde bereits im vorigen Unterkapitel für UV-Schaltung beobachtet (Abbildung 76). Allerdings konnte für PSP-Nb-haltige (23) Allylsilicafilme mit Plasmabehandlung kein Kurvenverlauf der thermischen Rückschaltung (k_{therm}) mit einem exponentiellen Abfall beobachtet werden (Abbildung 77 a)). In Arbeiten von Raboin *et al.*^[222] wurde beobachtet, dass für mesoporöse 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazan-oberflächenfunktionalisierte Silicafilme, die mit Spirooxazinfunktionen imprägniert wurden, eine langsamere thermische Rückschaltung zu beobachten war ($k_{therm} = 0,09 \text{ s}^{-1}$), als in weichen Polyisobutadien-Matrizes ($k_{therm} = 0,154 \text{ s}^{-1}$), die eher dem hier verwendeten Lösungspolymeren ähneln (PSPO-Nb / (24)). Der langsamere thermische negative Photochromismus der mit Spirooxazin imprägnierten Filme von Raboin *et al.*^[222] bekräftigt die in dieser Arbeit gemachte Beobachtung der langsameren Schaltung von PSPO-Nb (24) an mesoporösem Allylsilica ($k_{therm} = 0,770 \pm 0,003 \text{ s}^{-1}$ (ohne Plasma), $k_{therm} = 0,910 \pm 4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (mit Plasma)), im Vergleich zu freiem PSPO-Nb (24) ($k_{therm} = 1,079 \pm 0,041 \text{ s}^{-1}$) in DMF. Dass die thermische Relaxation von der offenen Merocyaninform in die geschlossene Spiroform des PSPO-Nb-funktionalisierten plasmabehandelten mesoporösen Allylsilicafilms schneller verläuft, als in mesoporösen Allylsilicafilmen ohne Plasmabehandlung, könnte an der, im Vergleich zu plasmaunbehandelten Filmen, geringeren Spirooxazinmenge in den Filmen liegen. Im Vergleich zu den Filmen mit Spirooxazinpolymer (PSPO-Nb / (24)) an der äußeren

Oberfläche.^[222] Das SPO-Nb (**21**) zeigt mit einer Geschwindigkeitskonstanten von $k_{therm} = 1,257 \pm 0,048 \text{ s}^{-1}$ eine etwa 30 %ig schnellere thermische Rückschaltung (k_{therm}) von Merocyaninform nach Spiroform als das PSPO-Nb (**24**) in Lösung (DMF), während das SP-Nb (**18**) mit $0,0019 \pm 0,0001 \text{ s}^{-1}$ in derselben Größenordnung liegt, wie das PSP-Nb (**21**) mit $0,002 \pm 0,0001 \text{ s}^{-1}$.

Vis-Rückschalten (k_{vis}) von der Merocyaninform in die Spiroform

Da eine, mit sichtbarem Licht induzierte Rückschaltung (k_{vis}) von der Merocyanin- in die Spiroform für spiropyranhaltige Filme mit der in dieser Arbeit zur Verfügung stehenden zeitlichen Auflösung nicht auflösbar ist, wurde diese nur für spiropyranhaltige (PSP-Nb / (**23**)) mesoporöse Allylsilicafilme untersucht (Abbildung 78).

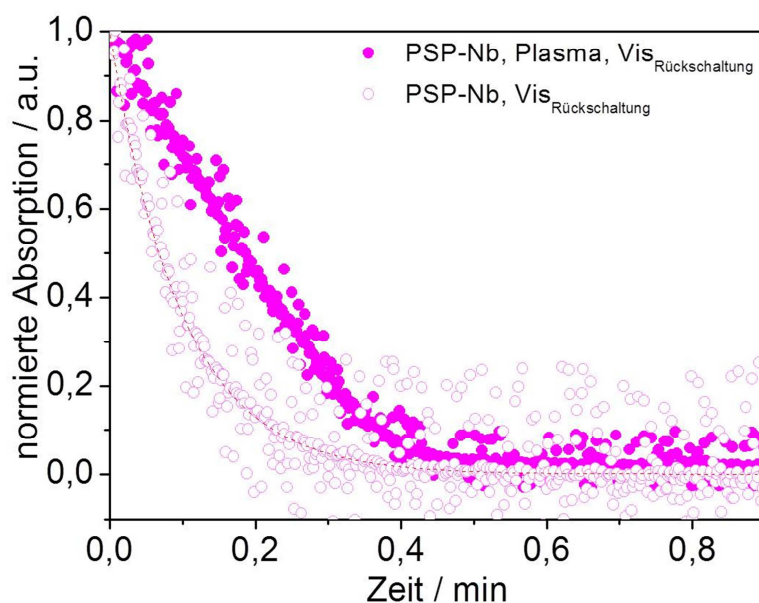


Abbildung 78: Rückschaltung (k_{vis}) von der offenen Merocyaninform in die geschlossene Spiroform unter VIS-Belichtung der PSP-Nb-haltigen (**23**) mesoporösen Allylsilicafilme in DMF. Ausgefüllte magentafarbene Datenpunkte entsprechen den Daten PSP-Nb-haltiger plasmabehandelter mesoporöser Allylsilicafilme und leere magentafarbene Datenpunkte entsprechen den Daten PSP-Nb-haltiger plasmaunbehandelter mesoporöser Allylsilicafilme. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

Hierbei ist zu sehen, dass der Fit der Messkurve an eine Funktion nach Kinetik erster Ordnung (Gleichung (3-8)) für die spiropyranhaltige Probe ohne Plasmabehandlung (Abbildung 79, leere magentafarbene Kreise) besser erreicht werden konnte als für die plasmabehandelte Probe (Abbildung 78, gefüllte magentafarbene Kreise). Die VIS-Rückschaltung (k_{vis}) von Merocyaninform in die Spiroform der PSP-Nb funktionalisierten plasmabehandelten

mesoporösen Allylsilicafilme nimmt zunächst eher linear ab und zeigt nach ca. 17 s (0,29 min) Messzeit einen Übergang in einen exponentiellen Verlauf. Diese von der Kinetik 1. Ordnung abweichende Schaltkinetik könnte ein Hinweis auf einen anderen Schaltmechanismus in Mesoporen sein.

Thermisches Gleichgewicht nach Vis-Rückschaltung (k_{vis})

Wie auch für das PSP-Nb (**23**) Lösungspolymer (Kapitel 6.2.3., Abbildung 63) lässt sich für den PSP-Nb-funktionalisierten (**23**) Allylsilicafilm nach Vis-Rückschaltung (k_{vis}) die Neueinstellung des Gleichgewichts bei Raumtemperatur beobachten (Abbildung 79). Dabei geht die Absorption ($\lambda = 568$ nm) in Abbildung 79 b) innerhalb von ca. 17 min von 0 nach Vis-Rückschaltung (k_{vis}) auf einen Absorptionswert von ca. 0,05 zurück (9 % Intensität der Absorption nach UV-Belichtung). Dieser entspricht dem Ausgangswert nach Lagerung im Dunkeln (Abbildung 61 a)). Diese Beobachtung konnte für plasmabehandelte Proben ebenfalls gemacht werden (Abbildung 79 c)). Der Anteil der Merocyanineinheiten im Gleichgewichtszustand verglichen mit der Absorption aus dem ersten Schaltzyklus befindet sich dabei unabhängig von der Plasmabehandlung in derselben Größenordnung. In Abbildung 79 b) ist ein UV/Vis-Schaltzyklus für PSP-Nb (**23**) an Allylsilica (ohne Plasmabehandlung) zu sehen, auf den eine Verschiebung des Spiropyran/Merocyanin-Gleichgewichts in die Merocyaninform im Dunkeln bei Raumtemperatur erfolgt. Der Anteil der in DMF vorliegenden Merocyaninform nach Einstellung dieses Gleichgewichtes hat sich, relativ zur maximalen Schaltung der Proben mit UV-Belichtung, mit der Einbringung der Polymere in mesoporöses Allylsilica verzehnfacht (Vgl. Kapitel 6.2.3., Abbildung 63). Dieser Sachverhalt könnte durch eine Stabilisierung von Merocyanin durch die Silicawand bedingt sein. Bezüglich der intermolekularen Wechselwirkung von SP-Nb (**18**) mit Silica zeigen Kinashi *et al.*,^[221] dass die Merocyanineinheiten der Spiropyrane über Wasserstoffbrückenbindungen der Si-OH-Gruppen in den Nanoporen eine Stabilisierung erfahren, wodurch das Gleichgewicht auf die Seite der offenen geladenen Form verschoben wird. Allerdings findet diese Verschiebung des thermischen Gleichgewichts von PSP-Nb (**23**) in DMF nur eingeschränkt (Absorptionswert von ca. 0,05 zurück (9 % Intensität der Absorption nach UV-Belichtung)) statt, was lösungsmittelbedingt sein kann. Bass *et al.*^[223] erklären, dass in *N,N*-Dimethylformamid keine Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut werden können, wodurch in unserem Fall eine zusätzliche Stabilisierung der Merocyaninform in mesoporem Silica verhindert wurde. Dafür sprechen ebenfalls die nicht verschobenen Absorptionsmaxima der Merocyaninformen auf mesoporösem Allylsilicafilmen in DMF

(Abbildung 79), da deren Position direkt mit der chemischen Umgebung der Merocyanineinheit korreliert. Unter Verwendung von DMF, während den UV/Vis-spektroskopischen Experimenten, konnte eine reversible Schaltung der PSP-Nb (**23**) und PSP-Nb (**24**) funktionalisierten mesoporösen Allylsilicafilme in dieser Arbeit bewerkstelligt werden.

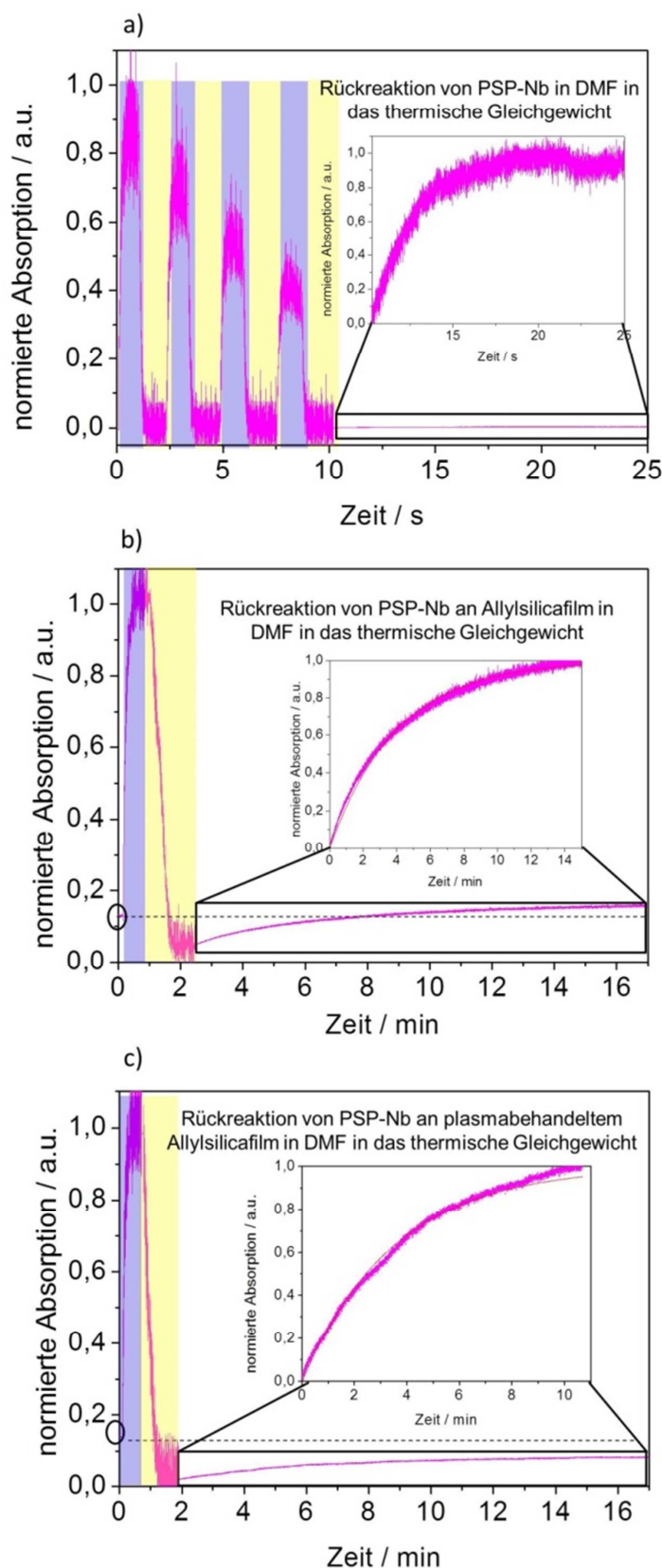


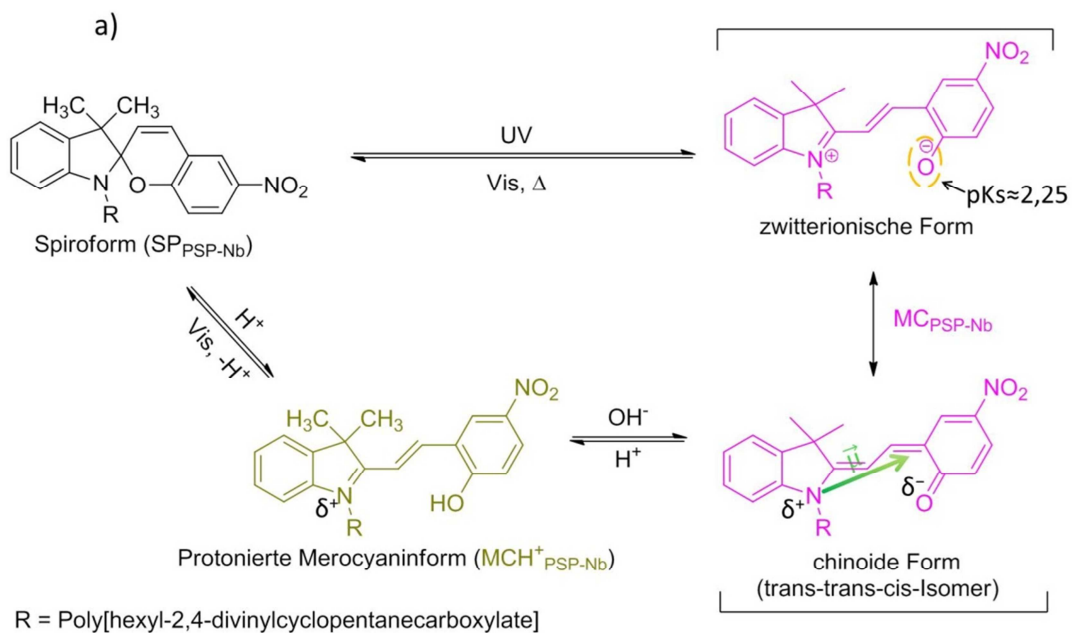
Abbildung 79: Thermisches Einstellen des Gleichgewichtszustandes nach Vis-Rückschaltung (k_{Vis}) von Merocyaninform nach Spiroform in DMF von a) PSP-Nb (**23**) in DMF, wie bereits in Abbildung 63 (Kapitel 6.2.3.) gezeigt und hier zum Vergleich nochmal abgebildet b) PSP-Nb (**23**) an mesoporösem Allylsilicafilm ohne Plasmabehandlung c) PSP-Nb (**23**) an mesoporösem Allylsilicafilm mit Plasmabehandlung. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

Negativer Photochromismus an Silica ist in Abbildung 79 an der Zunahme der Absorptionsintensität im Dunkeln, bei Raumtemperatur in DMF und $\lambda = 568 \text{ nm}$ zu erkennen. Dieses Verhalten ist für spiropyran- **(23)** und spirooxazinhaltiger **(24)** Systeme bereits literaturbekannt und liegt laut Literatur an der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen vom Phenolat-Sauerstoff der Merocyanineinheit zu den Silanol-Gruppen der Silica-Porenwände.^[224] Im gelösten Polymer kann es dabei lediglich zu Merocyanin-Merocyanin- oder Merocyanin-Lösungsmittel Wechselwirkungen kommen.^[87, 197-198]

Zusammenfassend sind für PSP-Nb **(23)** funktionalisierte Allylsilicafilme in den gesamten Belichtungsexperimente langsamere photochrome Prozesse zu beobachten als für die PSPO-Nb-haltigen **(24)** Filme. Die plasmabehandelten PSP-Nb- und PSPO-Nb-polymerhaltigen Allylsilicafilme weisen in der UV-Hin- und der thermischen Rückschaltung (k_{therm}) eine höhere Schaltgeschwindigkeit auf, als die PSP-Nb- und PSPO-Nb-polymerhaltigen Allylsilicafilme ohne Plasmabehandlung, was auf eine geringere Polymermenge in den Mesoporen oder einen Einfluss des räumlichen Confinements zurückzuführen sein könnte. In der Vis-Rückschaltung (k_{vis}) ist für PSP-Nb **(23)** haltige Allylsilicafilme mit Plasmabehandlung des Weiteren eine anfangs lineare Kinetik zu beobachten, die später in einen exponentiellen Abfall übergeht. Mit Ausnahme von PSP-Nb **(23)** an Allylsilica mit Plasmabehandlung sind alle Schaltgeschwindigkeiten der PSPO-Nb **(24)** und PSP-Nb **(23)** haltigen Filme höher, als die der Lösungspolymere. PSP-Nb **(23)** an Allylsilica mit Plasmabehandlung zeigt eine höhere UV-Schaltgeschwindigkeit, als im Polymer. Außerdem schalten die PSPO-Nb-haltigen **(24)** mesoporösen Allylsilicafilme ähnlich schnell, wie das PSP-Nb **(24)**. Dabei war die thermische Rückschaltung (k_{therm}) zu schnell, um eine ausreichende Zeitauflösung bei der Messung der Vis-Rückschaltung (k_{vis}) mit unserem Versuchsaufbau zu erzielen (thermisch in weniger als 6 s auf 0 Abs. zurück). Wie zuletzt aufgezeigt wurde eine Rückschaltung nach VIS-Belichtung (k_{vis}) in den thermischen Gleichgewichtszustand für PSP-Nb **(23)** beobachtet. In diesem Experiment, ob plasmabehandelt oder unbehandelt, war kein Unterschied beim Gleichgewichtszustand relativ zur maximalen Schaltung (Absorption) beobachtbar. Dieser war um Faktor 10 stärker auf Merocyaninseite für spiropyranhaltige Allylsilicafilme, als für das PSP-Nb **(23)** Lösungspolymer.

6.5. Modulation ionischer Permselectivität in lichtsteuerbaren Allylsilicafilmen

Eine mögliche Anwendung lichtresponsiv funktionalisierter mesoporöser Filme ist die Modulation der Permselectivität von Ionen durch Mesoporen (Abbildung 80 b)).



Vervielfachung der transportdirigierenden Eigenschaften von Spiro- und Merocyaninform durch Synthese der korrespondierenden Homopolymere.

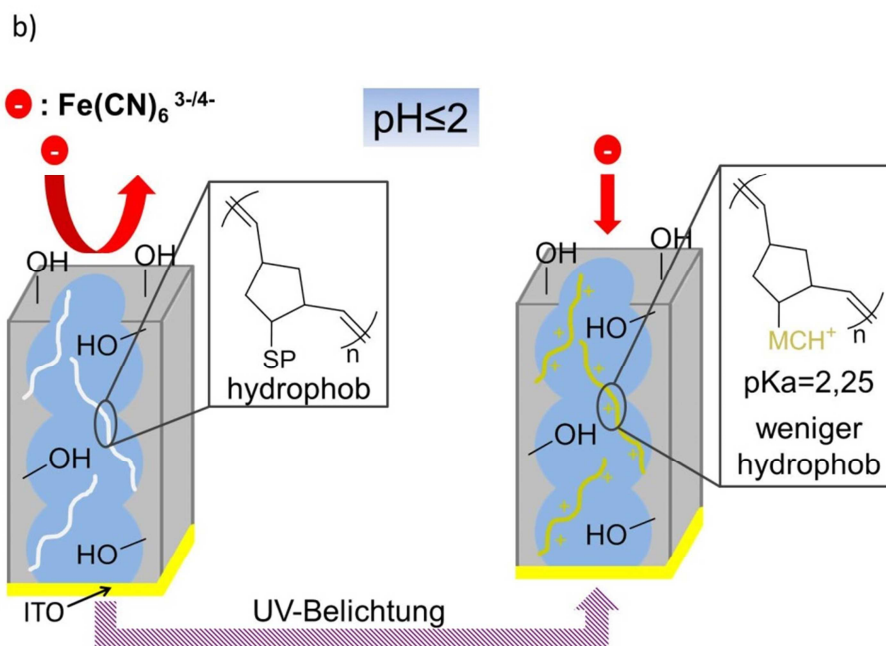


Abbildung 80: a) Konzept stimuli-modulierter Eigenschaften von Spiropyran- und Merocyaninfunktionen basierend auf Literaturergebnissen^[70, 84, 198, 225] b) Funktionsprinzip einer plasmabehandelte spiropyranhaltigen mesoporösen lichtresponsiven Allylsilicafilme zur Modulation ionischer Permselectivität bei $pH \leq 2$.^[74]

Dabei ändern sich durch die UV/Vis-Schaltung bzw. den *pH*-Wert die Polarität, sowie die (Partial-Ladung des Moleküls (siehe Abbildung 80 a)).^[70, 84, 198, 225] Wie literaturbekannt ist,^[70, 84, 198, 225] stellt die Spiroform ein im Vergleich zur Merocyaninform hydrophoberes und ungeladenes Molekül dar, das nach UV-Belichtung in eine polarere Merocyaninform überführt werden kann. Dieser Vorgang ist mit Vis-Belichtung und unter Wärmezufuhr bei Raumtemperatur in DMF umkehrbar. Das Dipolmoment der Spiroform des Spiropyrans ($\mu(\text{SP})_{\text{vacuum}} = 5,13$ Debye) ist nur etwas kleiner, als die der Merocyaninform ($\mu(\text{MC})_{\text{vacuum}} = 10,91\text{--}11,82$ Debye).^[198] Dies erklärt die meist geringen beobachteten Kontaktwinkeländerungen vor und nach UV-Belichtung von $\theta = 5^\circ\text{--}13^\circ$ auf planaren Spiropyran-funktionalisierten Oberflächen.^[84] Die Ladungstrennung der offenen Merocyaninform wird in den meisten Quellen als zwitterionisch beschrieben.^[70, 225] Allerdings können Spiropyrane in Abhängigkeit der äußeren Bedingungen in verschiedenen Formen vorliegen (Abbildung 80 a)): Bei saurem *pH* kann durch die Protonierung des Phenol-Sauerstoffs ($pK_s \approx 2,25$)^[226] ein Überschuss an positiven Teilladungen am Indolinium-Stickstoffatom im Homopolymer zu generiert werden. Dadurch kann man sich eine ionische Permselectivität von PSP-Nb- oder PSPO-Nb-funktionalisierten mesoporösen Silciafilmen erhoffen.

6.5.1. Spiropyranhaltige lichtsteuerbare mesoporöse Allylsilicafilme auf dem Weg zur Kontrolle von ionischer Porenzugänglichkeit geladener Testmoleküle

Da als eine Grundvoraussetzung für die ionische Porenzugänglichkeit in Wasser eine Zugänglichkeit der Wassermoleküle in die Mesoporen der Filme gewährleistet sein muss, sollte eine ausreichende Benetzbarkeit mit Wasser für die ionische Porenzugänglichkeit gegeben sein. Zur Bestimmung der Benetzbarkeit funktionalisierter 20 mol%iger mesoporöser Allylsilicafilme wurden dynamische Kontaktwinkelmessungen durchgeführt (Abbildung 81).

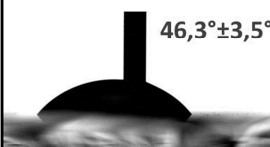
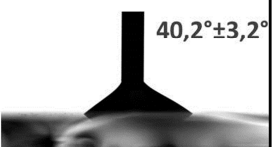
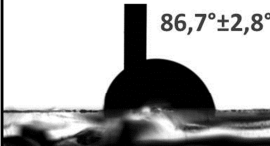
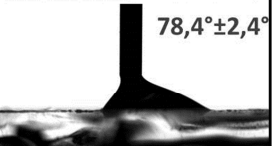
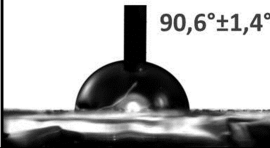
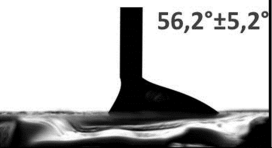
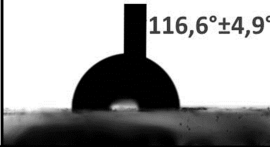
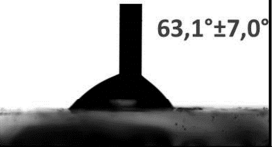
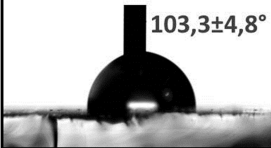
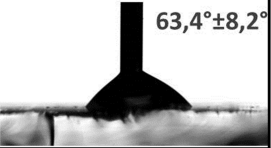
		θ_a	θ_r	Hysterese
20% Allylsilica		 $46,3^\circ \pm 3,5^\circ$	 $40,2^\circ \pm 3,2^\circ$	$6,1^\circ \pm 6,7^\circ$
Allylsilica + PSP-Nb	unbelichtet	 $86,7^\circ \pm 2,8^\circ$	 $78,4^\circ \pm 2,4^\circ$	$8,3^\circ \pm 5,2^\circ$
	belichtet	 $90,6^\circ \pm 1,4^\circ$	 $56,2^\circ \pm 5,2^\circ$	$34,4^\circ \pm 6,6^\circ$
Allylsilica + PSPO-Nb	unbelichtet	 $116,6^\circ \pm 4,9^\circ$	 $63,1^\circ \pm 7,0^\circ$	$53,5^\circ \pm 11,9^\circ$
	belichtet	 $103,3^\circ \pm 4,8^\circ$	 $63,4^\circ \pm 8,2^\circ$	$38,9^\circ \pm 13^\circ$

Abbildung 81: Dynamische Kontaktwinkelmessungen (Kapitel 8.2.9.) an spiropyran- (23) und spirooxazinhaltigen (24) mesoporösen Allylsilicafilmen ohne Plasmabehandlung.

In den dynamischen Kontaktwinkelmessungen von PSPO-Nb (24) an mesoporösem Allylsilica ist ein *advancing* Kontaktwinkel (θ_a) von über 100° zu beobachten. Bei einem derart hohen Kontaktwinkel ist zu erwarten, dass kein Eindringen von Wasser in die Mesoporen mehr stattfindet. Die *advancing* Kontaktwinkel für PSP-Nb (23) an mesoporösem Allylsilica liegen knapp unterhalb von 90° , was an der Grenze zum möglichen Eindringen von Wasser in die

Mesoporen liegt. Somit könnte nach UV-Belichtung eventuell noch Wasser in die Poren eindringen. Für die mesoporösen Allylsilicafilme mit PSP-Nb (**23**) ohne Plasmabehandlung wurde beobachtet, dass der *receding* Kontaktwinkel (θ_r) um $22,2^\circ \pm 7,6^\circ$ durch UV-Belichtung abnimmt, was für eine abnehmende Hydrophobizität der Oberfläche und eventuelles Wassereindringen in die Mesoporen sprechen würde. Die Abnahme des *advancing* Kontaktwinkels für PSPO-Nb (**24**) durch UV-Belichtung liegt im Bereich von mindestens 3 bis maximal 21° , berücksichtigt man den experimentellen Fehlerbereich. Somit liegt der Mittelwert bei gut 10° Änderung und ist verhältnismäßig klein, berücksichtigt man mögliche Kontaktwinkeländerungen auf strukturierten Oberflächen. Zudem liegt der Mittelwert etwas unterhalb der von Locklin *et al.*^[75] ermittelten Kontaktwinkeländerung von 15° für Nitrospiropyran-Homopolymerbürsten. Nach Rühe *et al.*^[174] können durch reine Schaltprozesse an planaren Oberflächen nur Kontaktwinkeländerung im Bereich von $10\text{--}15^\circ$ herbeigeführt werden. Somit ist eine relativ geringe Kontaktwinkeländerung nicht überraschend. Ferner zeigt die Probe mit 20 % mesoporösem Allylsilica unter Berücksichtigung des Messfehlers keine signifikante Hysterese, was auf eine relativ glatte Oberfläche hindeutet, wie sie auch in AFM-Messungen (Abbildung 72 c) und d)) und den TEM-Messungen (Abbildung 52 b)) beobachtet wurde.

Nach den Erkenntnissen zur Hydrophobizität PSP-Nb-haltiger mesoporöser Allylsilicafilme im vorigen Abschnitt, ist noch zu klären, ob die Debye-Screening-Länge der Spiropyraneeinheiten ausreichend groß ist, um in den Mesoporen deren ionische Porenzugänglichkeit zu modulieren. Zur Berechnung der Debye-Screening-Länge für monovalente Elektrolyte wurde folgende Formel verwendet:^[227]

$$\delta = \left(\frac{\varepsilon k_B T}{e^2 \sum_i c_i z_i^2} \right)^{0,5} \quad (6-1)$$

mit

$$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0 \quad (6-2)$$

δ : Debye-Screening-Länge

e : Elementarladung ($e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)

c : Konzentration

z : Ladungszahl ($z = 1$)

ε : Permittivität

k_B : Boltzmann Konstante ($k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)

T : Temperatur ($T = 298 \text{ K}$)

ε_r : relative Permittivität

ε_0 : elektrische Feldkonstante (Permittivität des Vakuums) ($\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}}$)

Aus einem Polymergehalt von $1 \text{ mg}^{[17]}$ pro Allylsilicafilm ($m_{\text{Allylsilicafilm}} \sim 420 \text{ } \mu\text{g}$), einem mittleren Gewichtsmittel für PSP-Nb (**23**) von $M_w = 1,5 \times 10^4 \text{ g/mol}$ (Kapitel 1.2.), auf einem Mikrokopieglasobjektträger mit einer beschichteten Oberfläche von 24 cm^2 (Vorder- und Rückseite), einer Allylsilicaschichtdicke von etwa 170 nm (Kapitel 1.3.2) ergibt sich eine Stoffkonzentration der Spiropyranseinheiten von $3,5 \text{ mol/m}^3$ bei einer Permittivität von $\varepsilon_r = 2,75^{[228]}$ für Spiropyrane. Damit errechnet sich eine Debye-Screening-Länge von etwa 1 nm pro PSP-Nb-Polymerkette (**23**). Somit sollte für ein Polymer aus etwa 30 Einheiten und einer ungefähren Kettenlänge von 22 nm für $M_w = 15 \times 10^4 \text{ g/mol}$ bei einer C-C-Bindungslänge von $0,154 \text{ nm}$ im Rückrat dieser Wert ausreichen, um ausreichend gute Schalteffekte bei UV-Belichtung in der ionischen Permselectivität der Testmoleküle in Mesoporen ($d = 2\text{--}8 \text{ nm}$)^[17] beobachten zu können, vorausgesetzt die Merocyaninform des Spiropyrans ist wirklich geladen (Abbildung 80). Dieser Wert von 1 nm Debyelänge erklärt auch, wieso PSP-Nb-Homopolymere (**23**) als lichtresponsive makromolekulare Funktionen zur Schaltung ionischer Permselectivität ein geeignetes System sein sollten, vorausgesetzt ausreichend viele Spiropyranmoleküle werden durch Belichtung in einen geladenen Zustand überführt.

6.5.2. Verhalten lichtsteuerbarer mesoporöser Allylsilicafilme in cyclovoltammetrischen Untersuchungen hinsichtlich ionischer Permselectivität vor und nach UV-Belichtung des angebundenen Spiropyranpolymers PSP-Nb

Zur Messung der ionischen Permselectivität von $[\text{Fe}^{+\text{III}/+\text{II}}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ bei $\text{pH} = 2$, wurde der spiropyranhaltige (**PSP-Nb**, **23**) mesoporöse Allylsilicafilm vor dem Start eine Messung mit der Hochleistungslampe des Modells LUMATEC Superlite410 (Kapitel 8.2.4.) im Abstand von 1,2 cm orthogonal zum Substrat für 20 s innerhalb der CV-Messzelle UV-belichtet, dann cyclovoltammetrisch vermessen (Dauer einer Messung ca. 10 min) und im Anschluss die Merocyaninfunktionen in die Spiroform für 20 Minuten thermisch rückschalten (k_{therm}) gelassen. Daraufhin wurde erneut 10 Minuten Cyclovoltammetrie gemessen. Zu erwähnen ist, dass die CV-Messungen in wässriger 100 mM KCl-Lösung durchgeführt wurden, wobei die UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen alle in DMF durchgeführt wurden.

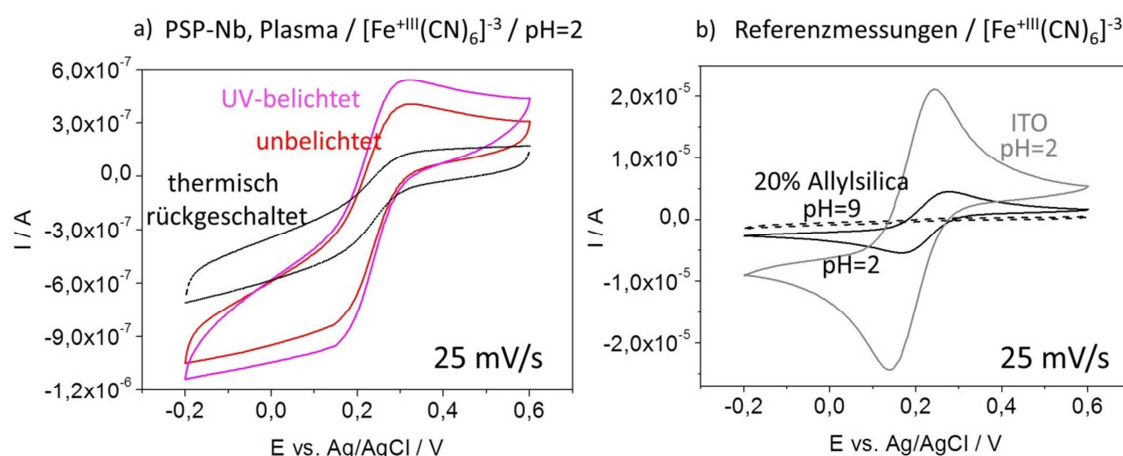


Abbildung 82: Darstellung ausgewählter cyclovoltammetrischer Messungen bei 25 mV/s an a) PSP-Nb (**23**) funktionalisiertem mesoporösem Allylsilicafilm unbelichtet (rot) nach UV-Belichtung (rosa) und thermischer Rückschaltung (k_{therm}) für 20 min (schwarz) b) unfunktionalisiertem 20% Allylsilica und ITO-Elektrode mit $[\text{Fe}^{+\text{III}/+\text{II}}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ für $\text{pH}=9$ (gestrichelt), $\text{pH}=2$ (schwarz) und unmodifizierte ITO (grau). Die gemessene Elektrodenoberfläche beträgt $0,21 \text{ cm}^2$.

In Abbildung 82 a) sind die Cyclovoltammogramme eines PSP-Nb (**23**) modifizierten plasmabehandelten Allylsilicafilms ($\text{pH} = 2$), mit einer Scangeschwindigkeit von 25 mVs^{-1} für die Redoxreaktion von $[\text{Fe}^{+\text{III}/+\text{II}}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ dargestellt. Zum Vergleich dazu sind in Abbildung 82 b) die Referenzcyclovoltammogramme für dasselbe Testmolekül an einem unfunktionalisierten Allylsilicafilm ($\text{pH} = 2$ und $\text{pH} = 9$), als auch an der ITO-Elektrode aufgeführt. Im Vergleich zur Messung des $[\text{Fe}^{+\text{III}/+\text{II}}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ in unfunktionalisiertem

mesoporösem Allylsilica bei $pH \leq 3$ (Kapitel 6.1., Abbildung 53) ist zu sehen, dass der Maximalstrom (I_p) mit dem Einbringen an Spiropyranhomopolymer (**23**) um eine Größenordnung abgenommen hat. Dieser Sachverhalt ist sehr wahrscheinlich auf die stärkere Hydrophobizität des mesoporösen Films, und den geringeren Platz in den Poren im Vergleich zum unfunktionalisierten Allylsilicasystem zurückzuführen. Nach UV-Belichtung ist in Abbildung 82 a) eine minimale Zunahme des I_p für $[Fe^{+III/+II}(CN)_6]^{3-/4-}$ (magentafarbene Kurve) zu sehen (identische Messposition). Dieses Verhalten ist auch mit abnehmender Hydrophobizität (siehe Kontaktwinkel Abbildung 81) und gleichzeitiger positiver Ladung (Abbildung 80 b)) des PSP-Nb (**23**) beim Übergang in die protonierte positiv geladene (Teilladung) Merocyaninform zu erwarten. Dass die Signaländerungen relativ klein bleiben, liegt vermutlich am auch nach Schaltung noch relativ hohen Kontaktwinkel von $90,6^\circ \pm 1,4^\circ$ (Abbildung 81) und daran, dass gemäss den NMR-spektroskopischen Experimenten von Jonas Kind (Kapitel 6.2.4.) nicht 100 %ig geschaltet wird. Nach 10 min Messzeit und weiteren 20 min thermischer Relaxation sieht man im schwarzen Cyclovoltammogramm (Abbildung 82 a)) eine Verringerung des I_p . Die thermische Relaxationszeit wurde nur auf 20 min etwas geringer gewählt, um die Esterfunktionen des PSP-Nb (**23**) vor säurekatalysierter Hydrolyse zu schützen. Nach dieser Zeit sollte die Rückschaltung (k_{therm}) zu 75 % abgelaufen sein (Abbildung 77 a)). Dabei ist zu beachten, dass die Rückschaltung (k_{therm}) von der offenen Merocyaninform in die geschlossene Spiroform bei CV-Messungen nicht in DMF-sondern in wässrigem Medium abläuft, woraus eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts resultieren sollte. Diese Rückschaltung resultiert offensichtlich in einem schwächeren Spitzenstrom und damit in einer verringerten Eindiffusion von $[Fe^{+III/+II}(CN)_6]^{3-/4-}$ in die Mesoporen.

Ferner ist noch anzumerken, dass man bei unfunktionalisierten 20 mol% Allylsilicafilmen durch Einstellung des pH -Wert von 9 (Abbildung 82 b, gestrichelte Kurve)) im Basischen einen vollständigen Ausschluss der Ferricyanat-Testmoleküle erzielen kann. Diese Beobachtung zeigt, dass die Filme defektfrei synthetisiert wurden.

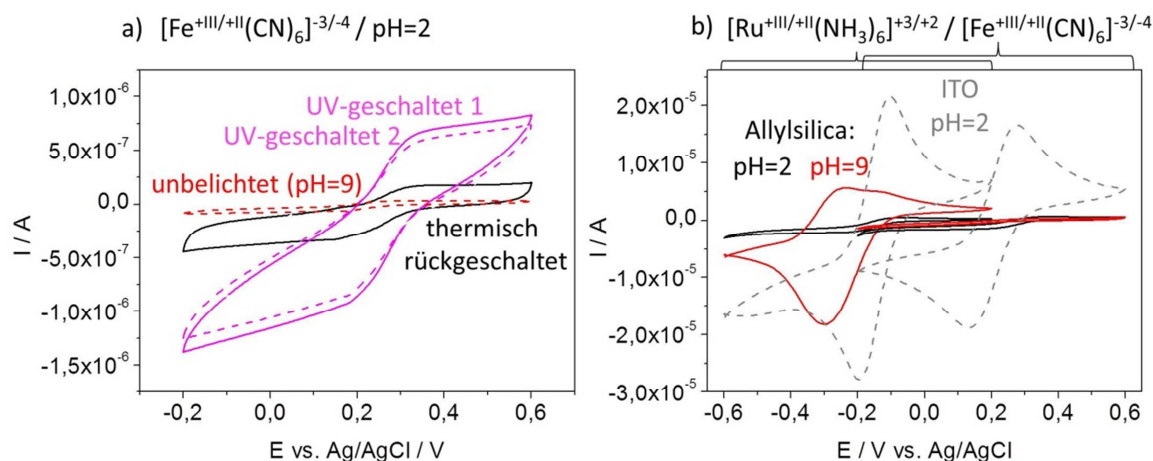


Abbildung 83: Darstellung a) weiterer ausgewählter cyclovoltammetrischer Messungen bei 25 mV/s an PSP-Nb funktionalisierten mesoporösen Allylsilicafilmen mit Ferricyanat. b) Referenzmessungen an unmodifiziertem Allylsilicafilmen und ITO-Elektrode

In Abbildung 83 a) ist eine cyclovoltammetrische Messung des $[\text{Fe}^{+III/+II}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ an einem anderen plasmabehandeltem PSP-Nb-funktionalisierten (23) Film unter Mehrfachschaltung bei $\text{pH} = 9$ gezeigt. Auch wenn die I_p aufgrund der schlechten Benetzung sehr gering sind, ist zu sehen, dass der Maximalstrom des Testmoleküls für eine zweite UV-Schaltung nach thermischer Relaxation vergleichbar groß ausfällt, wie beim ersten Mal. Außerdem ist zu sehen, dass vor der ersten UV-Schaltung der Film offensichtlich keine Wasserinfiltration zulässt, die Mesoporen vollständig geschlossen sind und kein Strom gemessen werden kann (Abbildung 8 a) rote gestrichelte Kurve).

In Abbildung 83 b) sind die Auftragungen der unmodifizierten Allylsilicafilme für das Testmolekül $[\text{Ru}^{+III/+II}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ und $[\text{Fe}^{+III/+II}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ erneut aus derselben Serie des Films, analog Abbildung 53 dargestellt. Hier ist zu sehen, dass die unmodifizierten Allylsilicafilme für $[\text{Fe}^{+III/+II}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ bei $\text{pH} = 9$ wieder einen Ausschluss des Testmoleküls zeigen. Außerdem sieht man im Fall von unmodifiziertem mesoporösem Allylsilica den, für $[\text{Ru}^{+III/+II}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ bei basischem pH -Wert, typisch erhöhten Spitzenstrom (I_p), der für eine Aufkonzentration der Testmoleküle im negativ geladenen mesoporösen Allylsilicafilm spricht (Abbildung 83 b), rot). Dass dieser kleiner ausfällt, als für unmodifizierte Silicafilme ohne Allylfunktionen ist unter anderem auf die geringere Porösität von 23 % (Kapitel 6.1.) im Vergleich zu ca. 50 % für calcinierte Silicafilme^[65] zurückzuführen.

In Abbildung 84 ist die Auftragung der Spitzenströme gegen die Wurzel der Scangeschwindigkeit nach der Randles-Ševčík-Gleichung für die Messungen bei UV-Schaltung zu sehen. In Abbildung 84 a) ist keine lineare Abhängigkeit des I_p gegen die Wurzel der Scangeschwindigkeit für plasmabehandelte PSP-Nb-funktionalisierte (23) Allylsilicafilme

(Cyclovoltammogramm Abbildung 82) Abhängigkeit gegeben. Für die unbehandelte ITO-Elektrode oder den unfunktionalisierten mesoporesen Allylsilicafilmen ist eine lineare Abhängigkeit mit der Wurzel der Scangeschwindigkeit zu erkennen.

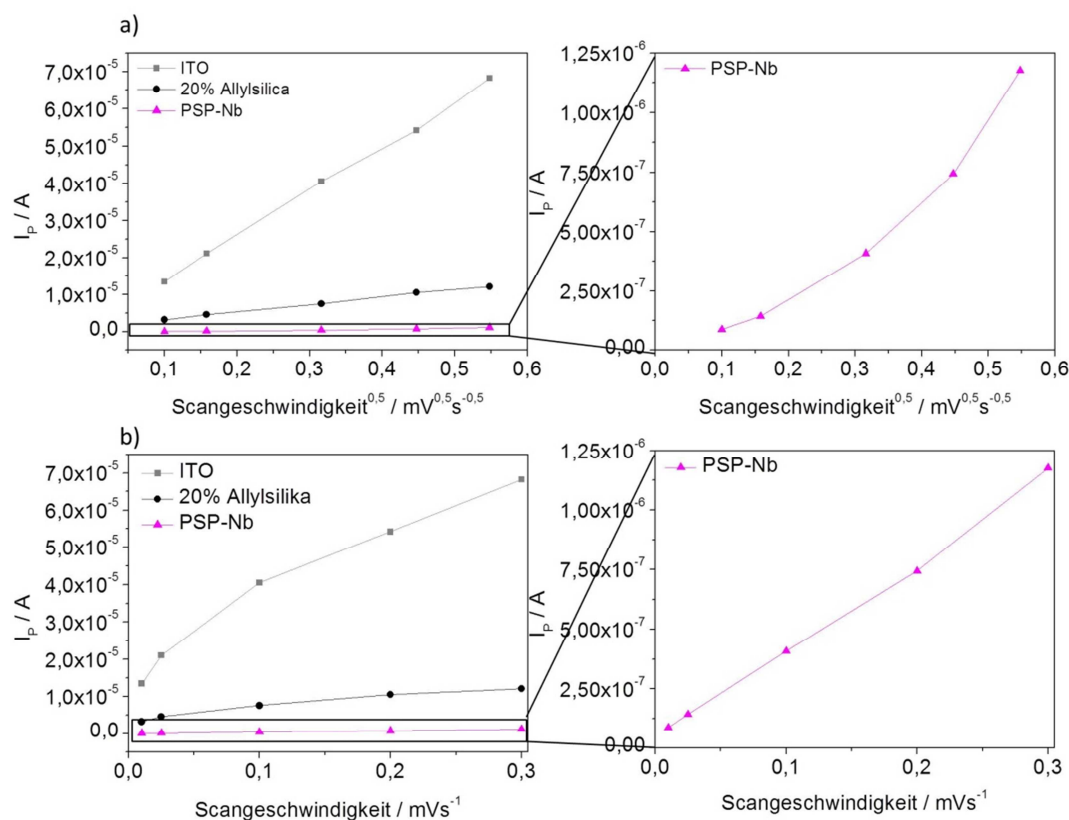


Abbildung 84: Auftragung von Spitzenstrom gegen a) Wurzel der Scangeschwindigkeit und b) die Scangeschwindigkeit für Ferricyanat $[\text{Fe}^{+III/+II}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ bei $\text{pH}=2$. Linie wurde nur zur besseren Sichtbarkeit eingefügt und ist kein linearer Fit.

Somit ist die Redoxreaktion des Testmoleküls $[\text{Fe}^{+III/+II}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ für die unbehandelte ITO-Elektroden und den unmodifizierten mesoporesen Allylsilicafilm diffusionskontrolliert. Dies scheint für PSP-Nb-funktionalisiertes **(23)** Allylsilica unter den verwendeten experimentellen Bedingungen nicht der Fall zu sein. In Abbildung 84 b) ist zu sehen, dass eine Auftragung des Maximalstroms direkt gegen die Scangeschwindigkeit zu einem linearen Kurvenverlauf im Fall des PSP-Nb-funktionalisierten **(23)** Allylsilicafilms führt. Ein solche Abhängigkeit deutet auf gebundene Testmoleküle hin und wird z. B. für an eine Elektrode gebundene redoxaktive Spezies beobachtet.^[153, 229] Diese Beobachtung deutet auf eine nicht diffusionslimitierte ionische Permselectivität und damit auf eine Interaktion des Testmoleküls mit dem Spiropyran-Homopolymer **(23)** hin, die z. B. auf Ladungswirkungen beruhen könnte. Das

Phänomen der lichtresponsiven Wechselwirkung von Cyanid-Anionen mit Spiropyran-Merocyanineinheiten wurde bereits von Xia *et al.*^[230] in der Literatur beschrieben. Möglicherweise kann die Ladungswechselwirkung der Ferricyanat-Testmoleküle auf der Affinität von Merocyanineinheiten zu den Cyanidliganden des cyanidhaltigen Komplexes basieren, woraus ein linearer Verlauf der Auftragung für PSP-Nb-haltige Allylsilicafilme in Abbildung 84 b) resultiert. Somit konnte im Rahmen dieser Arbeit ein erster Konzeptbeweis für eine Modulation der Permselektivität von geladenen Spezies in Mesoporen durch PSP-Nb-Homopolymere **(23)** erbracht werden. Allerdings ist eine Verbesserung des Benetzungsverhaltens oder eine Änderung des verwendeten Lösungsmittels nötig, um die Effizienz der Porenzugänglichkeit und damit die der Schaltung der Porenzugänglichkeit zu optimieren.

7. Zusammenfassung

Die hier vorgelegte Arbeit ist in zwei Teile untergliedert: Der graduellen PMETAC-Dichtevariation in mesoporösem BPSi- und NH₂Si-Filmen variierender Initiator-dichte (Kapitel 4. – 5.), sowie der Synthese eines lichtresponsiven mesoporösen Allylsilicafilms durch Funktionalisierung mit Spiropyran- und Spirooxazinhomopolymeren durch SI-ROMP (Kapitel 6.). Zunächst werden die Teilaspekte des ersten Projektes zusammenfassend dargestellt. Teile dieser Arbeit wurden in *Langmuir* veröffentlicht.^[38]

Es konnte gezeigt werden, dass eine graduelle Variation der Amino-Ankergruppendichte über den Precursorgehalts (APTES) stufenweise zwischen 10 und 25 mol% reguliert werden konnte, was auch nach TFAA-Anbindung an die Aminoankergruppen über XPS (Zusammenarbeit mit K. Klopp, Prof. Hess, TU Darmstadt) nachgewiesen werden konnte (Kapitel 4.1.). Diese graduelle Funktionsdichtevariation führte zu einer stufenweisen Modulation der Polymermenge (PMETAC) und damit der Ladungsdichte in mesoporösen Filmen. Außerdem konnte erstmals durch Cokondensation von BPSilan ein mesoporöser BPSi-Film, der Benzophenon als Polymerisationsinitiator enthält, hergestellt werden (Kapitel 4.1.). Dieser Filmtyp eignet sich besonders gut, um daran über freie Radikalik schnell und in der Menge stufenweise kontrollierbar Polymere anzubinden. Dabei erübrigt sich der Initiatorpostgraftingschritt, beispielsweise über Carbonsäureaktivierung, wie er für NH₂Si-Filme nötig ist. Das spart Zeit und macht die Chemie dieser Systeme nachhaltiger. Für diesen Filmtyp konnten drei mesoporöse Varianten 10 %, 15 % und 20 % BPSi und ein dichter BPSi-Film hergestellt und charakterisiert werden. 25 mol%ige mesoporöse BPSi-Filme zeigten dabei keine und 15 mol%ige Filme nur eine sehr geringe Porosität. Die Untersuchung der ionischen Permselectivität mittels Cyclovoltammetrie zeigt, dass die Stromdichte (j_p) für BPSi-Filme durch die abnehmende Porosität mit zunehmendem BP-Silan-Anteil bestimmt wird. Betrachtet man die Diffusion des negativ geladenen Testmoleküls $[\text{Fe}^{+\text{III}/+\text{II}}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, so spiegelt das Verhalten bei $\text{pH} \leq 3$ die Porosität wieder, wie es auch für das $[\text{Ru}^{+\text{III}/+\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ -Testmolekül beobachtet wurde. Verringert man die Azidität auf $\text{pH} \geq 8$, so schließen sich die Poren elektrostatisch, wodurch kein $[\text{Fe}^{+\text{III}/+\text{II}}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ zur ITO-Elektrode gelangt.

Bei der Untersuchung der ionischen Permselectivität PMETAC-haltiger NH₂Si- und BPSi-Filme mit variiertem Propfdichte und Polymerisationszeit konnte gezeigt werden, dass die Idee der stufenweisen Modulation der Mesoporenzugänglichkeit für Redoxmoleküle hierbei analog auch umgesetzt werden kann (Kapitel 5.3.).

Im zweiten Teil dieser Arbeit (Kapitel 6.) wurden vier verschiedene mesoporöse PSP-Nb- (**23**) bzw. PSPO-Nb-haltige (**24**) lichtresponsive Polymerhybridmembran mit und ohne Polymer

auf der äußeren Filmoberfläche hergestellt. Teile dieser Arbeit wurden in *J. Mat. Chem. C.* veröffentlicht.^[72]

Dazu wurden im ersten Schritt die Monomere Spiropyran- (**SP-Nb**, **18**) und das Spirooxazinnorbornen (**SPO-Nb**, **21**) über vier Stufen mit einer Gesamtausbeute für **SPO-Nb** (**21**) von 16 % und für **SP-Nb** (**18**) von 20 % über alle Stufen hergestellt. Im zweiten Schritt wurden die Lösungspolymere (**PSP-Nb 23/ PSPO-Nb 24**) des Spiropyran- (**SP-Nb**, **18**) und des Spirooxazinnorbornens (**SPO-Nb**, **21**) erfolgreich über eine Ringöffnungsmetathese-Polymerisation in Dichlormethan unter Verwendung eines *N*-Grubbs-Hoveyda-Typ Katalysator (**22**) hergestellt. Dieser wurde von Roman Savka aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Plenio an der TU-Darmstadt zur Verfügung gestellt.^[113] Die resultierenden lichtresponsiven Homopolymere (**PSP-Nb 23/ PSPO-Nb 24**) wurden anschliessend UV/Vis-spektroskopisch und von Jonas Kind ¹H-NMR-spektroskopisch (AG Thiele/TU Darmstadt) (Kapitel 6.2.4.) charakterisiert. Zur Herstellung der lichtresponsiven Membranen wurden drei Ansätze getestet (Abbildung 67), wovon ein Ansatz über oberflächeninitiierte ROMP (SI-ROMP) mithilfe eines *N*-Grubbs-Hoveyda-Typ-Katalysator (**22**), der von Roman Savka (AG Plenio / TU Darmstadt) zur Verfügung gestellt wurde, an mesoporösen Allylsilicafilmen erfolgreich war. Diese mesoporösen Silicafilme konnten mit **SP-Nb** (**18**) und **SPO-Nb** (**21**) über SI-ROMP funktionalisiert werden und die korrespondierenden homopolymerhaltigen (**23/24**) Filme in lösungsmittelstabiler Form erhalten werden (Abbildung 67 c)). Somit konnte ein System hergestellt werden, um an lösungsmittelstabilen **PSP-Nb** (**23**) funktionalisierten mesoporösen Allylsilicafilmen die licht- und pH-responsive ionische Porenzugänglichkeit zu untersuchen. Bezüglich der Polymerbausteine in der spirooxazinhaltigen mesoporösen Silicamembran, sind eine Vorstufe des **SPO-Nb** (**21**), das **SPO-OH** (**20**), das Monomer (**21**) selbst und das Homopolymer (**24**) neue Verbindungen, die meines Wissens nach im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisiert wurden.

Nach der erfolgreichen Herstellung (Kapitel 8.6.) wurden die photochromen Monomere, die Homopolymere (Kapitel 8.7.) und die Homopolymer-funktionalisierten mesoporösen Filme (Kapitel 8.7.3.) UV/Vis-spektroskopisch in *N,N*-Dimethylformamid ihrem Photochromieverhalten kinetisch analysiert (Kapitel 6.2.3. und 6.4.). Daneben wurden die UV-Alterungseigenschaften von **SP-Nb** (**18**), **SPO-Nb** (**21**) und ihren Polymeren (**23/24**) unter Luft- und unter Stickstoffatmosphäre in DMF UV/Vis-spektroskopisch miteinander verglichen (Kapitel 6.2.5.). Anhand dieser Photostabilitätsexperimente unter Schaltung wurde eine bessere Photostabilität des **SP-Nb** (**18**) im Vergleich zum **SPO-Nb** (**21**) beobachtet. Für das **SP-Nb** (**18**) beobachtet man unter Stickstoffatmosphäre respektive unter Luftatmosphäre ein ähnliches UV-Alterungsverhalten. Die Polymere (**23/24**) zeigen ein anderes Verhalten in

der Lebensdauer unter UV-Belichtung. Hier ist nach kurzer Zeit ein schnellerer Abfall der Absorption für das PSP-Nb (**23**), als für das PSPO-Nb (**24**) zu sehen.

Durch NMR-Untersuchungen in Kooperation mit Jonas Kind (AG Thiele / TU Darmstadt) konnten die UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen bezüglich des Spiro- zu Merocyaningleichgewichtes der Monomere und Polymere quantitativ verstanden werden (Kapitel 6.2.4.). Die Erkenntnisse aus diesem Projekt waren die T-Abhängigkeit des Merocyanin-Spiroform-Gleichgewichts, das beobachtete Arrheniusverhalten und die geschalteten Merocyaninanteile spiropyran- und spirooxazinhaltiger Verbindungen (SP-Nb (**18**), SPO-Nb (**21**), PSP-Nb (**23**), PSPO-Nb (**24**)). Dazu hat Jonas Kind die molaren Extinktionskoeffizienten von SP-Nb (**18**) und SPO-Nb (**21**) NMR-spektroskopisch ermittelt. Die abgeschätzten ε -Werte sind 2795828 Lm/mol für MC_{SP-Nb} , 895620 Lm/mol für SP-Nb (**18**), 180000 Lm/mol für MC_{SPO-Nb} und 508000 Lm/mol SPO-Nb (**21**).

Nach erfolgreicher Synthese und Untersuchung des photochromen Verhaltens (Kapitel 6.5.), konnte in einem ersten Konzeptbeweis gezeigt werden, dass in den spiropyranhaltigen (**23**) mesoporösen Allylsilicafilme die ionische Mesoporenzugänglichkeit reversibel modulierbar ist. Die I_p -Änderungen sind allerdings sehr klein und die detektierten I_p im Allgemeinen sehr gering (Kapitel 6.5.). Hier ist eine weitere Optimierung des Systems nötig.

8. Experimentalteil

8.1. Verwendete Chemikalien und Materialien

Chemikalien:

1,4-Dioxan	VWR, ≥ 99 %
1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC)	Alfa Aesar, ≥ 97 %
1-Hydroxybenzotriazol (HOBt)	Sigma-Aldrich, ≥ 99 %
1-Nitroso-2-naphthol	Alfa Aesar, 97 %
2,3,3-Trimethylindolenin	Alfa Aesar, 98 %
2-Butanon	Roth, 99 %
2-Hydroxy-5-nitrobenzaldehyd	Alfa-Aesar, 98%
3-Aminopropylmethacrylamid-hydrochlorid	Polysciences Europe, 98 %
3-Iodpropionsäure	Alfa Aesar, 98 %
4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP)	Sigma-Aldrich, ≥ 99 %
4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure)	VWR, ≥ 98 %
4-Hydroxybenzophenon	Merck, 98 %
5-Norbornen-2-carbonsäure (<i>endo/exo</i> -Mischung)	Alfa Aesar, 98 %
6-Brom-1-hexanol	TCI, 97 %
Aceton	Merck, 99,5 %
Acetonitril	Merck, 99,9 %
Allylbromid	Alfa Aesar, 99 %
Allyltriethoxysilan	Alfa Aesar, 95 %
Aminopropyltriethoxysilan	Polysciences Europe, 99 %
Chloroform (deuteriert)	VWR, 99,80 % D
Dichlormethan	Roth, 99 %
Diethylether	Sigma-Aldrich, ≥ 99,5 %
Dimethylsulfoxid-d6	euriso-top, 99,80 % D
Essigsäureethylester	Roth, 99 %
Ethanol (abs.)	Merck, 99 %
Ethylvinylether	Alfa Aesar, 99 %
Hexaamineruthenium (III) chlorid	VWR, 99 %
Kaliumcarbonat	VWR, 99 %
Kaliumhexacyanoferrat (III)	Sigma-Aldrich, 99 %

Kaliumhydroxid	VWR, 99 %
Methanol	BASF, 99,5 %
Methacryloyloxyethyltrimethyl- ammoniumchlorid (METAC)	Sigma-Aldrich, 80 wt% (aq)
Molekularsieb, 0,3 nm	Roth
<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid (DCC)	VWR, 99 %
<i>N,N</i> -Dimethylacrylamid (DMAA)	Sigma-Aldrich, 99 %
<i>N,N</i> -Dimethylformamid (DMF), trocken	VWR, 99,5 %
Natriumsulfat	Sigma-Aldrich, 99 %
n-Hexan	Roth, 99 %
Piperidin	Roth, ≥ 98 %
Platin (10 wt%) auf Aktivkohle	VWR
Pluronic F127	Sigma-Aldrich, 99 %
Pyridin	VWR, 99 %
Salzsäure (37 %)	VWR
Tetraethylorthosilicat	Merck, 98 %
Toluol	Roth, 99,5 %
Triethoxysilan	Alfa Aesar, 99 %
Trifluoressigsäureanhydrid	Merck, ≥ 99 %
Tritethylamin	Roth, ≥ 99,5 %

Materialien:

Mikroskopieobjektträger (Glas)	VWR
Glasobjektträger (150 nm ITO-Beschichtung)	VisioTEK
Siliziumwafer (Typ N/Phos)	Siltron Inc. Korea
Kieselgel 60, 0,06–0,2 mm, 70-230 mesh	Alfa Aesar
DC-Alufolie Kieselgel 60	VWR

8.2. Verwendete Geräte

8.2.1. Ellipsometer

Die trockene Schichtdicke von oberflächengebundenen Filmen auf Silizium-Wafern wurde mit einem Nanofilm EP3 Imaging Ellipsometer gemessen. Einzonenmessungen (One Zone) wurden zwischen Einfallswinkeln (AOIs, *angle of incidence*) von 40 ° und 80 ° mit einem 658 nm Laser aufgenommen. Die Filmdicke wird aus den gemessenen Winkeln Ψ und Δ unter Zuhilfenahme der EP4-Analysesoftware ermittelt. Die Startwerte und deren Spielraum für die Siliziumoxidschicht ($d_{\text{SiO}_2} = 2,5$ nm separat vor dem Filmabscheidung gemessen) und der Brechungsindex der Polymerschicht/Ru-Katalysators ($n_{\text{polymer}} = 1,5$; $n_{\text{polymer}} \approx n_{\text{Ru-Katalysator}}$) wurden konstant gehalten. Um die Porosität aus den Brechungsindizes zu berechnen wurde die Bruggemann-Näherung verwendet (siehe Kapitel (3.5.)). Die ellipsometrischen Messungen wurden bei einer Luftfeuchtigkeit von 19 bis 28 % durchgeführt. Analysemodelle (1-Box- bzw. 2-Box-Modelle) werden in Kapitel 3.5. beschrieben.

8.2.2. UATR-IR-Spektroskop

Die Infrarot-spektroskopischen Messungen wurden auf einem Spectrum One Gerät von Perkin Elmer (Typenbezeichnung: Spectrum One) im ATR-Modus (ATR: *attenuated total reflection*) durchgeführt. Dazu wurden die mesoporösen Filme vom jeweiligen Substrat abgekratzt, und IR-Spektren im Wellenzahlbereich zwischen 600 bis 4000 cm^{-1} aufgenommen. Die gemessenen Spektren wurden anschließend in Absorption transformiert, automatisch grundlinienkorrigiert und auf die Si–O–Si Bande bei ~ 1080 cm^{-1} normiert. NH_2Si -Filme (Kapitel 4.1. und 8.4.) wurden vor der Messung für 20 min in 100 mM KCl bei $\text{pH} \sim 3$

gegeben unter Verwendung von HCl (unter Umgebungsbedingungen) und mit Ethanol gespült.

8.2.3. UV/Vis-Spektrometer

Absorptionsspektren im UV/Vis-Bereich und kinetische Messungen des Schaltverhaltens spiropyran- bzw. spirooxazinhaltiger Verbindungen wurden mit einem Cary 60 UV/Vis-Spektrometer von Agilent aufgenommen. Die Aufzeichnung der Daten fand mit der mitgelieferten Agilent Cary WinUV-Software statt. Dabei wurde vor jeder Messung eine Hintergrundmessung durchgeführt, bei der das reine Lösungsmittel als Referenz aufgezeichnet wurde. Die Lösungsmittel wurden vor den Messungen getrocknet und über Molsieb gelagert.

Vorschrift zur Glättung des Punktediagramms zu Darstellung der Lichtschaltung von PSP-Nb- bzw. PSPO-Nb-haltigen plasmabehandelten mesoporösen Allylsilicafilmen (Abbildung 76):Die Glättung des Punktediagramms in Abbildung 76 wurde mithilfe der Savitzky-Golay Filterfunktion in OriginPro 8.6 (Hersteller OriginLab[®], Northhampton, USA) durchgeführt, um das Signal-Rausch-Verhältnis für UV/Vis-spektroskopisch gemessene plasmabehandelte PSPO-Nb- und PSP-Nb-haltige Allylsilicafilme zu vergrößern. Die mathematische Beschreibung für den Savitzky-Golay Filterprozess lautet:^[220]

$$Y_j = \frac{\sum_{i=-m}^{i=m} C_i Y_{j+i}}{N} \quad (8-1)$$

j : laufender Index der Ordinatenwerte im originalen Datenblatt

Y_{j+i} : beobachtete Werte

m : Anzahl der Faltungskoeffizienten

N : Anzahl der Faltungszahlen

C_i : Faltungskoeffizient

8.2.4. Hochleistungslampe zur Belichtung lichtresponsiver spiropyran- und spirooxazinhaltiger Verbindungen

Um eine UV-Schaltung (k_{UV}) bzw. Vis-Rückschaltung (k_{vis}) der Proben zu erreichen wurde analog zu den Arbeiten von Helge Schenderlein^[88] ein Flüssiglichtleiter in die Messkammer des UV/Vis-Spektrometers eingeführt der mit einer leistungsstarken Lichtquelle der LUMATEC GmbH (Modell: Superlite 410) verbunden war. Für die UV-Belichtung der Proben wurde ein Filter mit transmittiertem Wellenlängenbereich von $\lambda = 320$ bis 400 nm (UVA) ($I = 11,8$ mW/cm²) zwischengeschaltet. Für die Belichtung der Spiropyranderivate mit sichtbarem Licht wurde zusätzlich ein weiterer Cut-Off-Filter, der nur Licht der Wellenlänge $\lambda = 550$ nm (grün) ($I = 30,6$ mW/cm²) transmittiert, zwischengeschaltet. Die angegebene Lampenleistung (10 % der Maximalleistung) wurde mit einem Photometer (InternationalLight ILT 1400-A) für den üblichen Probenabstand von 3 cm und einem Einfallswinkel von 45 ° und die jeweilige Filtereinstellung bestimmt. Vor jedem Gebrauch des Gerätes wurde die Lampe für 45 min eingeschaltet, um diese auf eine konstante Arbeitstemperatur zu regulieren. Während den Messungen lag in Lösung eine Temperatur von 298 K vor. Das zugehörige Lampenspektrum wird in Kapitel 10.5. in Abbildung 125 gezeigt.

8.2.5. Gelpermeationschromatographie (GPC)

Für GPC-Messungen wurden die Polymerproben von Heike Herbert (AK Biesalski, TU Darmstadt) gemessen. Vor jeder Messung wurde das Polymer in 3 g/l LiCl in DMF als mobile Phase angelöst. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur, einer Flussrate von 0,5 mL/min an einem Hewlett-Packard Agilent 1200 Series GPS, mit zwei hintereinander geschalteten Säulen (PSS GRAM VS 3a und PSS GRAM AS 3b) durchgeführt. Das Gerät ist mit einem Brechungsindexdetektor ausgestattet. Als interner Standard dient DMF mit 3 g/L LiCl. Zur Kalibration des GPC-Geräts wurde ein PMMA-Standard verwendet.

8.2.6. Cyclovoltammetrie

Die quantitative Variation der ionischen Permselectivität mesoporöser Filme wurde durch die Messung voltammetrischer Spitzenströme aus Redoxreaktionen anionischer $[\text{Fe}^{+III}(\text{CN})_6]^{3-}$ und kationischer $[\text{Ru}^{+III/+II}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ Komplexverbindungen mit einem Potentiostaten

(Metrohm Autolab BV, Typ: PGSTAT302N) aufgezeichnet. Die verwendete Software Nova 2.0 (Metrohm Autolab BV) wurde zur direkten Aufzeichnung und vorläufigen Auswertung von Messdaten genutzt. Die Messungen wurden mit 1 mM Lösungen der Testmoleküle in einer 100 mM KCl-Lösung als Hintergrundelektrolyt durchgeführt (Tabelle 12). Der *pH*-Wert in diesen Messlösungen wurde mit NaOH (verd.) oder HCl (verd.) eingestellt. Für die cyclovoltammetrischen Messungen wurde eine Ag/AgCl-Elektroden (BASi (Bioanalytical Systems, Inc.), Typ: RE-6) als Referenzelektrode für die wässrigen Elektrolyte eingesetzt. Die in der Messung freistehende Elektroden Fläche (Arbeitselektrode (ITO-Redoxelektrode, Visiotek, Widerstand: 4–8 Ω) und Gegenelektrode (Graphit-Elektrode, Alfa Aesar) betrug 0,21 cm².

Tabelle 12: Spannungsbereiche für jeweils verwendetes Testmolekül unter Angabe der eingesetzten Konzentration in verdünnter wässriger Hintergrundelektrolytlösung (Hintergrundelektrolyt: KCl).

Testmolekül	Konzentration / mM	Spannungsbereich / V
$[\text{Fe}^{+II/+III}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$	1	-0,2 bis +0,6
$[\text{Ru}^{+II/+III}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$	1	-0,6 bis +0,2
Hintergrundelektrolyt: 100 mM KCl-Lösung		

Alle Messungen der Testmoleküle wurden unter Verwendung folgender Scangeschwindigkeiten durchgeführt: 25 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s, 300 mV/s, 500 mV/s, 1000 mV/s. Dabei wurde die Scangeschwindigkeit von 200 mV/s zu Beginn, in der Mitte und am Ende jedes Durchlaufs der einzelnen Scangeschwindigkeiten gemessen. Darüber hinaus wird nach der Messung des letzten *pH*-Wertes nochmals der erste gemessen, um eine Reproduzierbarkeit der Daten zu gewährleisten. Wenn die Reproduzierbarkeit der Daten sichergestellt wurde, wurde die Randles-Ševčík-Auftragung durchgeführt (Kapitel 3.6.). Für die Auswertung des Spitzenstroms wurde der Wert im Maximum abgelesen.

8.2.7. Rasterkraftmikroskopie

AFM-Messungen wurden von Dr. Christian Dietz (AG Stark / TU Darmstadt) mit einem frequenzmodulierten Rasterkraftmikroskop durchgeführt (FM-AFM), um Oberflächenrauigkeit der mesoporösen Silicafilme zu untersuchen (Cypher AFM, Asylum Research, Santa Barbara, CA). Um die Frequenzverschiebungen aufzuzeichnen, wurde ein externes Phasenregelkreisgerät HF2PLL (Zurich Instruments AG, Zürich, Schweiz) an das

Rasterkraftmikroskop angeschlossen. Ferner wurden Tap525 Cantilever (Bruker AFM probes, Camarillo, CA) mit einer Resonanzfrequenz $f_0 = 500$ Hz und einer nominellen Biegefestigkeitskonstanten von $k = 200$ N/m. Die genaue Federkonstante wurde nach Sader *et al.*^[134] bestimmt. Alle Messungen wurden im konstanten Anregungsmodus mit freier Oszillationsamplitude von ungefähr $A_0 = 12$ nm durchgeführt. Um die Kraft zwischen AFM-Spitze und Probe gering zu halten wurde der Frequenz Nennwert auf $\Delta f = -35$ Hz in Bezug auf die ungestörte Resonanzfrequenz gesetzt und die Scangeschwindigkeit auf 461 nm/s während der Aufnahmen begrenzt.

8.2.8. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Alle verwendeten Verbindungen und Vorstufen, zur Anbindung an mesoporöse Silicafilme wurden NMR-spektroskopisch an einem Bruker DRX 500 oder AC 300 Spektrometer von Herrn Dr. Meusinger (NMR-Abteilung, TU Darmstadt) charakterisiert. Für eine zuverlässige Messung wurden Lösungen mit durchschnittlich 10 mg/mL in deuteriertem Lösungsmittel angesetzt. Die NMR-Spektren wurden mit MestReNova prozessiert.

Abschätzung der molaren Extinktionskoeffizienten:

Für den Vergleich zwischen NMR-Experimenten und den UV/Vis-Messungen müssen die molaren Extinktionskoeffizienten von SP-Nb, SPO-Nb und die zugehörigen Merocyaninformen bestimmt werden. Um die Extinktionskoeffizienten zu erhalten, wurden die Stoffmengenverhältnisse von SP-Nb und MC_{SP-Nb} , als auch von SPO-Nb und MC_{SPO-Nb} im thermischen Gleichgewicht bei Raumtemperatur zu erhalten NMR-spektroskopisch bei unterschiedlichen Konzentrationen bestimmt. Da diese Verhältnisse unabhängig von der jeweiligen Probenkonzentration erschienen ist es gerechtfertigt diese auf die in der UV/Vis-Spektroskopie niedrigeren Konzentrationen übertragen zu dürfen. Für MC_{SP-Nb} wurde ein Anteil von etwa 99 % SP-Nb und 0,8 bis 1,2 % MC_{SP-Nb} bei 296,8 K gemessen. Eine Integration der Methylgruppensignale aus den 1H -NMR-Spektren für SP-Nb (**18**) und MC_{SP-Nb} bei (1,38 ppm und 2,92 ppm, Abbildung 64 a), b)) während der Belichtung, erlaubt eine Berechnung des molaren Verhältnisses beider Spezies. Für MC_{SPO-Nb} ist eine Bestimmung des Verhältnisses kaum möglich, weil die Gleichgewichtskonzentration der Merocyaninform eher klein ist und die Signalansammlung die Integration behindert. Dazu wurden aromatische Signale ausgewertet (Abbildung 65 b)). Die molaren Extinktionskoeffizienten wurden nach dem

Lambert-Beer'schen-Gesetz: $c_{MC} = A/\varepsilon_{MC} \cdot d$ bei RT berechnet. Eine grobe Abschätzung ergibt 99,2 % SPO-Nb und 0,8 % MC_{SPO-Nb} . Die abgeschätzten ε -Werte sind 2795828 Lm/mol für MC_{SP-Nb} , 895620 Lm/mol für SP-Nb, 180000 Lm/mol für MC_{SPO-Nb} und 508000 Lm/mol SPO-Nb. Die Belichtungsleistung wurde mit einem AVASPHERE-50-IRRAD Lichtsammler und einem avaspec UKS3648 UV/Vis-Detektor gemessen. Für den Aufbau mit der Lumatec Superlite 410 Hochleistungs-Lichtquelle wurde eine Belichtungsleistung von $4,7 \text{ mWcm}^{-2}$ am Ende des Lichtleiters gemessen. Für den Aufbau mit der UV-LED wurde eine Belichtungsleistung von $0,65 \text{ mWcm}^{-2}$ gemessen. Für die grüne LED wurde eine Belichtungsleistung von $16,4 \text{ mWcm}^{-2}$ detektiert. Alle Messungen wurden in deuteriem DMF durchgeführt. Die Konzentration der Proben betrug etwa 1 mg/mL.

8.2.9. Kontaktwinkelmessung

Die Kontaktwinkel von Wassertropfen auf mesoporösen Filmen wurden auf einem Kontaktwinkelmessgerät DSA30 (Krüss, Hamburg, Deutschland) bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei wurden jeweils Wassertropfen von $4 \mu\text{L}$ Volumen auf die Filmoberfläche gegeben. Für die Messung dynamischer Kontaktwinkel (Tropfenvolumen: $4 \mu\text{L}$, Zugabe- bzw. Abziehggeschwindigkeit: $1 \mu\text{Ls}^{-1}$) an spiropyran- bzw. spirooxazinhaltigen Filmen (Kapitel 6.5.1.) wurde der Flüssiglichtleiter der Lumatec-Lampe in 3 cm Entfernung zu dem jeweiligen lichtresponsiven Film aufgestellt und die Lampenleistung analog zu den UV/Vis-Untersuchungen auf 10 % der maximalen Lampenleistung reguliert (siehe Kapitel 8.2.4.). Es wurde während der Kontaktwinkelmessung belichtet. Die Luftfeuchtigkeit im Klimaraum während der Messung betrug 38 %.

8.2.10. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektren wurden von Karl Klopp (AG Hess TU Darmstadt) mit einem Surface Science Laboratories SSC-100 Röntgenphotoelektronenspektrometer aufgenommen, der mit einer monochromatischen Al $K\alpha$ Röntgenquelle (100 W) ausgestattet ist. Die Röntgenstrahl-Spotgröße beträgt zwischen $250 - 1000 \mu\text{m}$. Die Bindungsenergieskala des Systems wurde unter Verwendung von Gold $4f_{7/2} = 84,0 \text{ eV}$ und Cu $2p_{3/2} = 932,67 \text{ eV}$ von Folienproben kalibriert. Durch Setzen des C 1s Signals auf $285,0 \text{ eV}$ wurde die Entladung der Pulverprobe gesichert. Ein Shirley Hintergrund wurde von allen Spektren subtrahiert. Die Signalanpassung wurde mit Casa XPS durchgeführt unter Zuhilfenahme der 70/30 Gauss-

Lorentz Produkt Funktionen. Atomverhältnisse wurden von den Integralen der Intensitäten jedes Signals bestimmt, die durch empirische Sensitivitätsfaktoren korrigiert wurden.

8.2.11. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

TEM-Messungen wurden von Frau Kunz (Forschungsgruppe für Physikalische Metallkunde/ Fachbereich für Materialwissenschaften/ Prof. Dr.-Ing. Karsten Durst und Prof. Dr.-Ing. Clemens Müller/ TU Darmstadt) mit einem FEI CM20 TEM-Mikroskop mit einer Maximalauflösung von 2,3 Å durchgeführt, das mit einer LAB-6 Kathode (Beschleunigungsspannung 200 kV) und einer CCD-Kamera von Olympus ausgestattet ist. Die Proben wurden während der Vorbereitung vom Substrat abgekratzt und in wenigen Tropfen Ethanol dispergiert. Danach wurde ein Tropfen der Lösung jeweils auf ein TEM-Netz gegeben.

8.2.12. Massenspektrometrie

Die Messungen wurden als Servicemessungen im FB Chemie der TU Darmstadt durchgeführt (Christiane Rudolph, Gül Sahinalp, Dr.-Ing. Alexander Schießler). Massenspektren wurden mit einem Fisons MD 800 mit einer EI- und einer CI-Ionenquelle und einer Quadrupolfilter gemessen. Der Messbereich (m/z) befindet sich für diese ESI-Messungen zwischen 1 und 800 u. Die Analyten wurden für jede Messung in Dichlormethan abgegeben.

8.2.13. Röntgenreflektometrie

Die XRR-Messungen wurden von Haiko Didzoleit (AG Stühn/ TU Darmstadt) durchgeführt. Das verwendete Reflektometer basiert auf einem D8 Advance Diffraktometer (Bruker AXS, Deutschland), der so gebaut wurde, dass Reflektometrien in θ - θ -Geometrie gemessen werden können. Die Röntgenquelle und der Detektor sind auf den Goniometerarmen befestigt, die unabhängig voneinander mit einer Präzision von 0,001° bewegt werden können. Der Röntgenstrahl wird durch eine konventionelle Röntgenröhre mit einer Kupferanode erzeugt, wobei Cu $K\alpha$ -Strahlen mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1,54 \text{ Å}$ emittiert werden. Der erzeugte Röntgenstrahl ist linienfokussiert und wird mit einem Goebel-Spiegel monochromatisiert (W/Si-Multilayer Spiegel). Die Intensität wurde mittels eines Våntec-1 line Detektors (Bruker AXS, Deutschland) gemessen, was die Möglichkeit einer Messung der gerichteten Reflektionsintensität und der diffusen Reflektionsintensität simultan in einer Winkelspanne

von $\Delta\theta_f = 2^\circ$ für einen gegebenen einfallenden Strahl θ_i erlaubt. Innerhalb einer Messung hinweg misst nun der Detektor alle Intensitäten über alle q_x (Linienfokus). Für jeden Einfallswinkel enthält jede Intensität $I(\theta_f)$ die gerichtete und diffuse Bedingung. Die Intensität des reflektierten Strahls wird als Integral des Peaks, der durch den gemessenen Hintergrund (diffuse Intensität) korrigiert wurde, angegeben. Die gerichtete Reflektivität wird durch ein Motofit Reflektometry Paket, rev. 409 für Igor Pro analysiert. Zu Analyse wurden 6,5 cm lange mesoporöse Silicafilme vorbereitet.

Die Röntgenreflektivität bestimmt die Intensität des Röntgenstrahls, der von der planaren Oberfläche reflektiert wurde. Für eine ideale flache Oberfläche eines Bulkmaterials würde eine Intensität erhalten werden, die schnell mit dem Streuwinkel gemäß der Fresnel-Gleichung abfällt. Abweichungen von diesem Gesetz können durch Elektronendichtevariation entlang der Oberflächen auftreten und werden verwendet, um die Schichtdicke und die interne Struktur von dünnen Filmen auf dem Substrat zu bestimmen.

Die reflektierte Intensität bei einem Streuwinkel von 2θ oder der verwandte Streuvektor $q_z = 4\pi/\lambda \sin \theta$ können auf der Basis des Elektronenprofils exakt berechnet werden, da in guter Näherung bei großem q die Born-Näherung gültig ist:

$$I(q_z) \propto R_f \left| \int \frac{d\rho}{dz} e^{iq_z z} dz \right|^2 \quad (8-2)$$

Hier ist R_f die Fresnel-Reflektivität, die als $R_f \propto 1/q_z^4$ angenähert werden kann. Das Experiment erlaubt dabei die Bestimmung der internen Struktur des dünnen Films.

8.2.14. Profilometer

Den Zugang zum Gerät hat Herr Dr. Stefan Flege (AG Ensinger/ Fachgebiet Materialanalytik/ TU Darmstadt) ermöglicht. Zur Untersuchung der Topographie mesoporöser Filme im trockenen Zustand wurde ein Profiler des Typs Dektak XT (Bruker) mit vertikaler Auflösung von bis zu 1 \AA , horizontaler Auflösung von 120.000 Punkten, Kraft auf Spitze 1 mg verwendet. Für jede Messung wurde im Modus „Hills&Valley“ gescannt.

8.2.15. CO₂-Plasmabehandlung

Das CO₂-Plasma-Ätzen zur selektiven Zerstörung vorhandener Allylfunktionen auf der äußeren Oberfläche der mesoporösen Allylsilicafilme wurde gemeinsam mit Herrn Babu (AG Schneider/TU Darmstadt) analog zu der von Herrn Babu für CNT entwickelte Protokoll^[92] durchgeführt. Dazu wurde das kapazitiv gekoppelte Radiofrequenz-Plasmagerät der Arbeitsgruppe Schneider (TU-Darmstadt) verwendet (Diener, Model: Femto, Deutschland, 13,56 MHz, Radiofrequenzenergie_{Maximal} = 200 W). Vor der Flutung der Probenkammer mit CO₂ wurden die Proben auf unter 0,2 mbar für 5 min evakuiert. Anschließend wurde der Radiofrequenzgenerator eingeschaltet, wenn der Druck bei vorgegebener CO₂-Flussrate erreicht wurde.

8.3. Synthese von (4-(3-(Triethoxysilyl)propoxy)(phenyl)methanon (3) (BP-Silan)

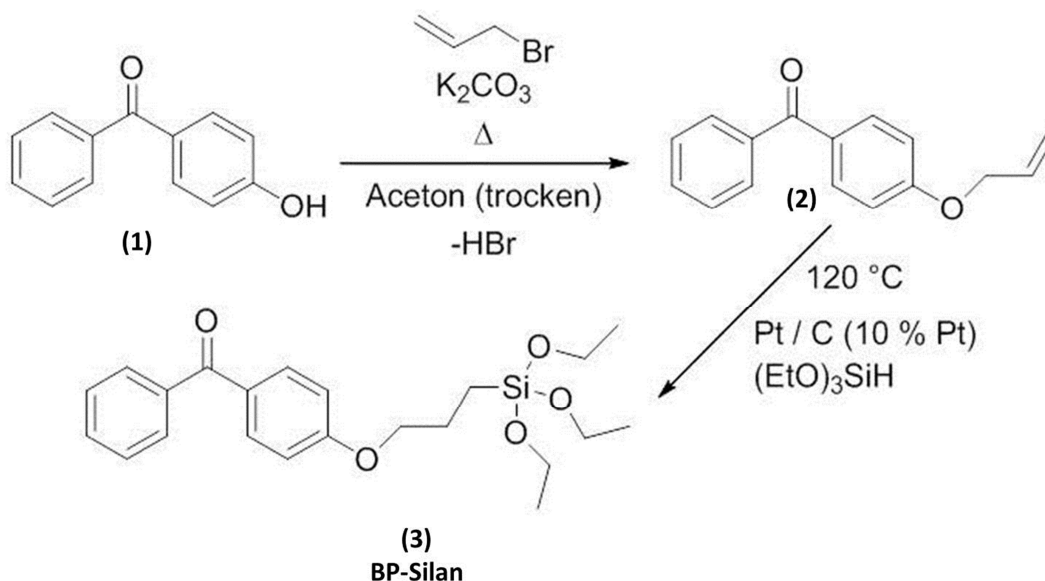


Abbildung 85: Synthese von (4-(3-(Triethoxysilyl)propoxy)(phenyl)methanon (BP-Silan) (3).

Synthese von (4-(3-(Triethoxysilyl)propoxy)(phenyl)methanon (3): (4-(3-(Triethoxysilyl)propoxy)(phenyl)methanon wird analog dem literaturbekannten Syntheseprotokoll von Prucker *et al.*^[98] hergestellt.

Zunächst werden in einem 250 mL Einhalskolben mit Rückflusskühler und Calciumchlorid-Trockenrohr 4-Hydroxybenzophenon (1) (19,8 g; 0,1 mol; 1 eq) und Allylbromid (12,1 g; 0,1 mol; 1 eq) in 30 mL trockenem Aceton mit Kaliumcarbonat (14 g; 0,14 mol; 1,4 eq) versetzt und für 3 h bei 70°C unter Rückfluss gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 50 mL Wasser versetzt. Die resultierende Lösung wird zweimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet. Der Feststoff wird abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. 4-Allyloxybenzophenon (2) (19,35 g; 0,081 mol; 0,81 eq) wird nach Umkristallisation aus Methanol mit 81 % Ausbeute erhalten. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 74°C .

Im nächsten Reaktionsschritt werden Triethoxysilan (54 mL; 47,79 g; 0,29 mol; 13,2 eq), 4-Allyloxybenzophenon (2) (5,18 g; 22 mmol; 1 eq) und Platin auf Aktivkohle (70 mg; 10 wt% Pt; 0,016 eq) unter Rückflusskühlung in einem Schlenkkolben bei 120°C für 5 h gerührt. Der Katalysator wird anschließend durch Filtration unter Stickstoffatmosphäre entfernt. Danach wird das Produkt (3) von überschüssigem Triethoxysilan durch Umkondensation abgetrennt.

Das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet und es wird, mit einer Ausbeute von 86 %, ein braunes Öl (**3**) (7,64 g; 19 mmol; 0,86 eq) erhalten. Die Synthese wird in Abwesenheit von Wasser und Sauerstoff unter Stickstoff durchgeführt.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ = 7,87–7,83 (tt, 2H, HAr), 7,80–7,76 (tt, 2H, HAr), 7,61–7,56 (tt, 1H, HAr), 7,52–7,48 (tt, 2H, HAr), 7,00–6,95 (tt, 2H, HAr), 4,08–4,04 (t, 2H, O–CH₂), 3,91–3,84 (q, 6H, Si–O–CH₂), 2,02–1,92 (m, 2H, CH₂), 1,29–1,23 (t, 9H, CH₂–CH₃), 0,84–0,79 (m, 2H, Si–CH₂) ppm.

8.4. Synthese mesoporöser Organosilicafilme durch Cokondensation

Die Vorgehensweise zur Herstellung mesoporöser Organosilicafilme ist in Abbildung 86 vereinfacht dargestellt. Vor der Beschichtung einer Sol-Lösung werden alle Substrate einer Waschprozedur unterzogen. Glassubstrate werden zunächst für 10 min in geschirrspülmittelhaltiges Wasser (demin.) eingelegt und mit Wasser (demin.) und Ethanol gespült. Geschnittene Waferstücke und geschnittene ITO-beschichtete Glassubstrate werden Ethanol (techn.) und Aceton (techn.) gespült und mit Druckluft getrocknet. Die mesoporösen Organosilicafilme werden über einen Sol-Gel-Ansatz unter Verwendung von Tetraethoxyorthosilicat (TEOS), den jeweiligen Organosilicaprekursoren ((4-(3-(Triethoxysilyl)propoxy)(phenyl)methanon (BP-Silan), Allyltriethoxysilan (Allylsilan), (3-Aminopropyl)triethoxysilan (APTES)) und des Templats (Pluronic[®] F127) hergestellt.

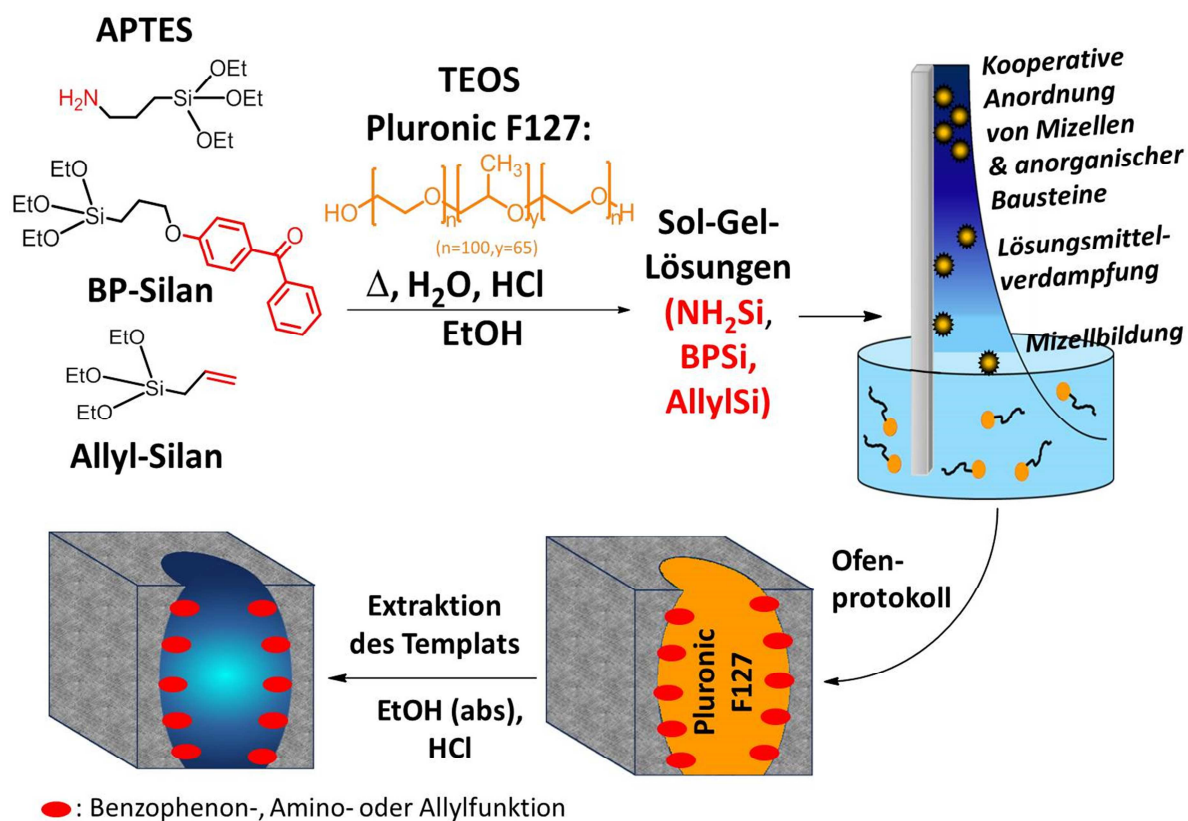


Abbildung 86: Allgemeine Syntheseprozedur zur Herstellung mesoporöser substratgetragener Organosilicafilme durch Tauchbeschichtung (*evaporation induced self-assembly*, EISA)^[14], gefolgt von einem Ofenprotokoll und einer anschließenden sauren Extraktion des Templats in Ethanol.

Die Sollösungen werden mit folgenden Mischungsverhältnissen hergestellt: $(1-x)$ TEOS: x APTES (z.B. 0,47 mL für 20 mol% NH_2Si) oder x BPSilan (z.B. für 20 mol% BPSi 0,69 g) oder x Allylsilan (z.B. für 20 mol% Allylsilica-Filme 0,45 mL): 0,005 F127 (0,70 g): 24 EtOH (23,31 mL): 5,2 H_2O (1,80 mL): 0,28 HCl (0,23 mL), wobei x zwischen 0 und 30 mol% (BPSi- und NH_2Si -Filme bis 25 mol%) variiert wird. Die Allylsilicafilme werden für prozentuale Anteile von 10 mol%, 15 mol%, 20 mol% und 30 mol% des Allylsilans in der Sol-Gel-Precursor-Lösung hergestellt. Die Lösungen werden für 24 h bei Raumtemperatur gerührt und zur Filmproduktion mittels Tauchbeschichtung („*evaporation induced self-assembly*“ (EISA))^[14] (bei $\sim 50\%$ RH ($\text{RH}_{\text{Allylsilica}} = 55\text{--}60\%$), 298 K, 2 mm s^{-1} Ziehgeschwindigkeit) auf dem jeweiligen Substrattypen (ITO, Glas, Wafer) abgeschieden. Zur Stabilisierung und finalen Ausbildung der geordneten porösen Filmstruktur werden danach alle beschichteten Substrate bei 50 % RH für 24 h bei Raumtemperatur im Klimaschrank gelagert. Darauf folgt ein Ofenprotokoll zur vollständigen Hydrolyse und Kondensation der Silane, wobei die Filme schrittweise für jeweils 24 h bei 60 °C und dann bei 24 h bei 130 °C behandelt werden. Nach dem 130 °C Schritt wird in 1 °C/min-Schritten auf 200 °C geheizt und die Temperatur noch

für 2 h gehalten bevor der Ofen langsam wieder auf Raumtemperatur abkühlt. Um das Templat vollständig aus den Mesoporen zu entfernen folgt eine saure Extraktion in Ethanol (0,01 M HCl in EtOH) für 3 Tage. Die Filme werden danach mit Ethanol gewaschen und unter Umgebungsbedingungen gelagert.

8.4.1. Funktionalisierung der Aminogruppen mit Trifluoressigsäureanhydrid

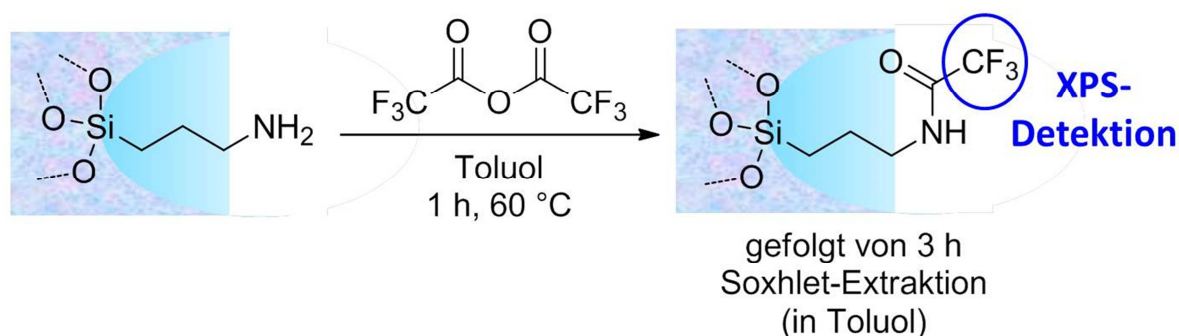


Abbildung 87: Funktionalisierung von mesoporösem Aminosilica mit Trifluoressigsäureanhydrid

In Analogie zu Arbeiten von Calvo *et al.*^[168] wird die Reaktivität mesoporöser NH₂Si-Filme untersucht. Zur Markierung reaktiver Aminogruppen mit einer im XPS gut detektierbaren funktionellen Gruppe werden mesoporöse Aminosilicafilme (NH₂Si, 10–25 mol%) mit 0,21 M TFAA-Lösung in Toluol (40 mL Toluol (trocken) + 1,2 mL TFAA) für 1 h bei 60 °C unter Stickstoffatmosphäre behandelt (siehe Abbildung 87). Freies TFAA wird danach in einer dreistündigen Soxhlet-Extraktion in Toluol bei 111 °C entfernt. Die Trifluoroacetyl-funktionalisierten Aminosilicafilme werden mit Ethanol, 0,1 M Salzsäure und H₂O (demin.) gewaschen und unter Luft getrocknet.

8.5. Anbindung von 4-Benzoylbenzoesäure an NH₂Si-Filme und freie radikalische Polymerisation von METAC an mesoporösen Benzophenon-funktionalisierten Aminosilica- und Benzophenonsilicafilmen

Vor der Polymerisation von METAC an Aminosilica wird, wie in Abbildung 88 dargestellt, über eine DCC-Kupplung 4-Carboxybenzophenon an die reaktiven Aminopropyl-Funktionen angebunden.

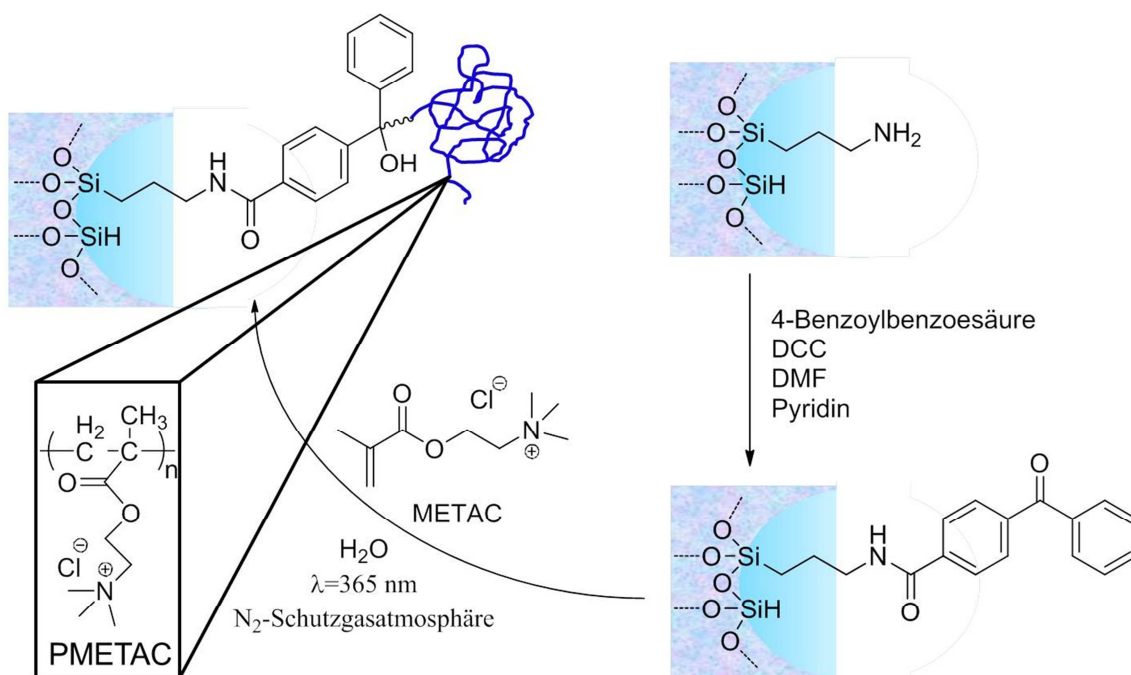


Abbildung 88: Retrosynthetische Betrachtung der Anknüpfung von PMETAC an mesoporöse Aminosilicafilme

Dazu wird eine Reaktionslösung aus 4-Carboxybenzophenon (0,81 g; 3,6 mmol), *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) (1,84 g; 8,9 mmol), Pyridin (0,26 mL; 3,2 mmol) in 60 mL *N,N*-Dimethylformamid (DMF) unter Stickstoffatmosphäre angesetzt, welche auf die zu funktionalisierenden mesoporösen Aminosilicafilme unter Schutzgasatmosphäre gegeben wird. Die Reaktionsmischung wird nach 24 h bei Raumtemperatur entfernt und alle Silicafilme mit Ethanol gewaschen. Danach werden alle nicht kovalent angebundenen Reaktanden in einer zweistündigen Soxhlet-Extraktion in DMF entfernt.

Zur Polymerfunktionalisierung werden die BPSi-Filme bzw. die Benzophenon-funktionalisierten NH₂Si-Filme dreimal durch aufeinanderfolgende Vakuum-Stickstoff-Zyklen entgast und anschließend zu diesen eine wässrige unter Stickstoff gelagerte 10 wt% METAC-Lösung zugegeben, so dass alle mesoporösen Filme einheitlich bedeckt werden. Um die Polymerisation zu starten, erfolgt die Belichtung in einem Photo-Crosslinker

(Vilber Lourmat Bio-Link BLC cross-linker) bei 365 nm ($P = 2 \text{ mWcm}^{-2}$) für die jeweilige Polymerisationszeit (2 min ($\cong 240 \text{ mJcm}^{-2}$), 4 min ($\cong 480 \text{ mJcm}^{-2}$), 8 min ($\cong 960 \text{ mJcm}^{-2}$) und 12 min ($\cong 1440 \text{ mJcm}^{-2}$)). Nach der Polymerisation werden die Filme dreimal mit Wasser (demin.) gespült und für 1 h in Wasser (demin.) bei Raumtemperatur extrahiert, um nicht kovalent angebundenes Monomer und Polymer zu entfernen.

8.6. Synthese lichtresponsiver Monomere

Hier werden die Synthesen der in Kapitel 6 diskutierten photochromen Verbindungen beschrieben.

8.6.1. 1'-(2-(Propylcarbonylmethacrylamido)ethyl)-3',3'-dimethyl-6-nitrospiro[2H-1]benzopyran-2,2'-indolin (SP-MA)

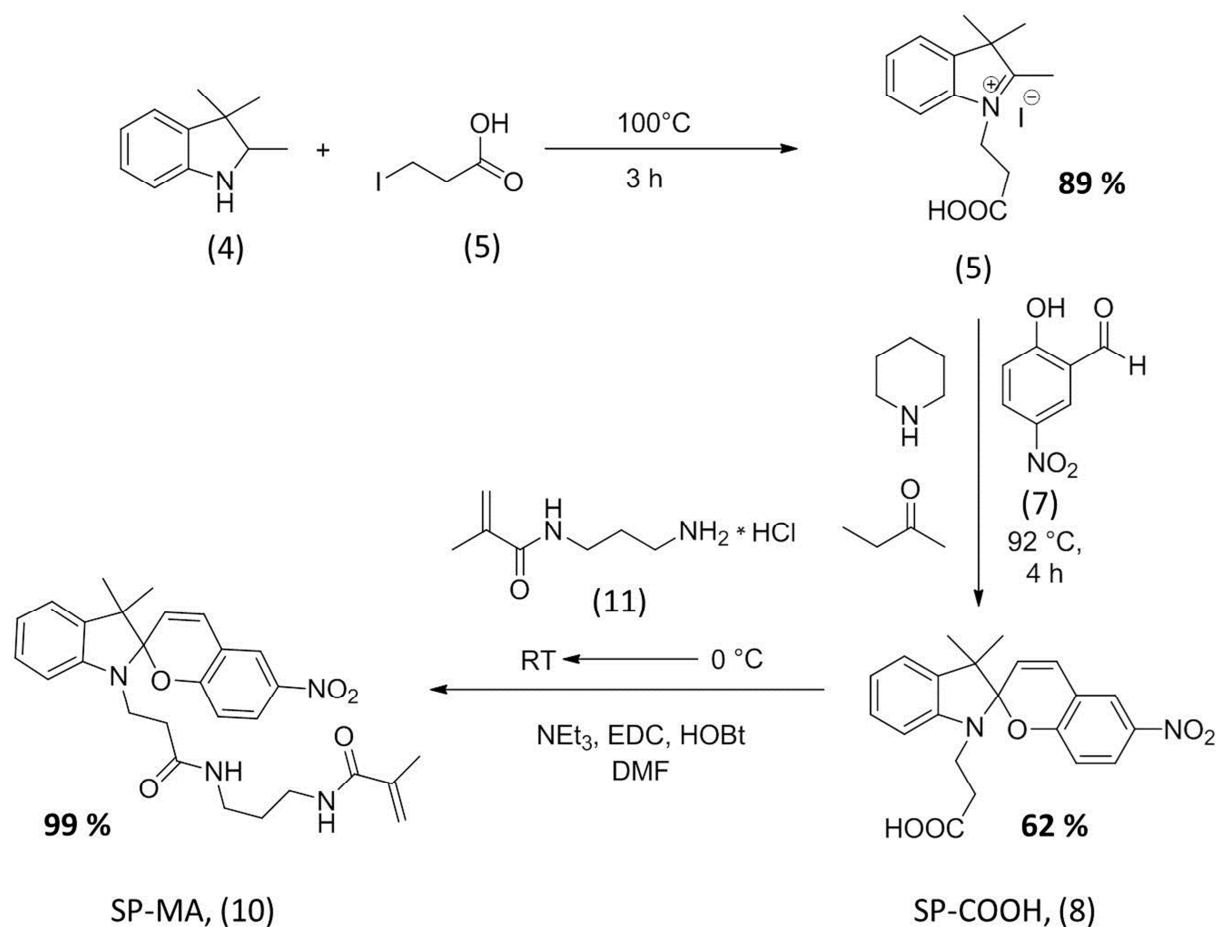


Abbildung 89: Synthese von 1'-(2-(Propylcarbonylmethacrylamido)ethyl)-3',3'-dimethyl-6-nitrospiro[2H-1]benzopyran-2,2'-indolin^[87] (10).

Synthese von 1-(2-carboxyethyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium iodid (5): Die Synthesevorschrift wurde von Schenderlein *et al.*^[88] übernommen (Abbildung 89). In der ersten Stufe wird zunächst ein mit KPG-Rührer ausgestatteter Dreihalskolben ausgeheizt und im Stickstoffgegenstrom das 2,3,3-Trimethylindolenin (4) (5 mL; 31,14 mmol; 1 eq) mit Iodpropansäure (5) (6,194 g; 30,98 mmol; 0,99 eq) versetzt. Die Reaktanden werden bei 100 °C 3 h lang gerührt, wobei *in situ* das 1-(2-Carboxyethyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium iodid (8) entsteht. Das Rohprodukt wird wässrig extrahiert und anschließend über Nacht 24 h unter vermindertem Druck gefriergetrocknet. Es wird, mit 89 % Ausbeute, das reine 1-(2-Carboxyethyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium iodid (6) (9,9 g; 27,57 mmol; 0,89 eq) als hellrosa Feststoff erhalten.

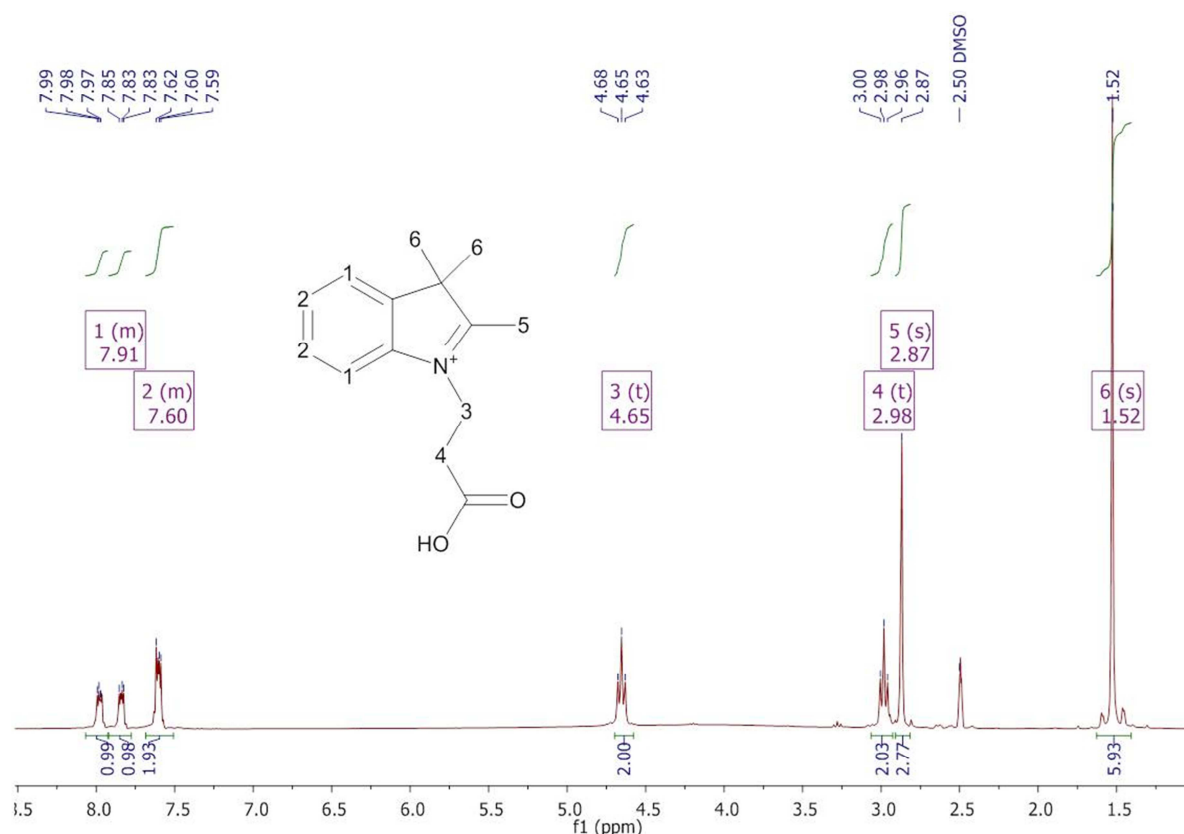


Abbildung 90: ¹H-NMR-Spektrum des 1-(2-Carboxyethyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium-kations (6).

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 300 K) δ = 8,08–7,73 (1, m, 2H, H_{Ar}), 7,66–7,51 (2, m, 2H, H_{Ar}), 4,65 (3, t, J = 6,9 Hz, 2H, N-CH₂), 2,98 (4, t, J = 6,9 Hz, 2H, CH₂-COOH), 2,87 (5, s, 3H, CH₃), 1,52 (6, s, 6H, CH₃) ppm.

Synthese von 3-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)propansäure (8):
 Anschließend wird im folgenden Schritt das Indolium-Salz (6) (4 g; 11,14 mmol; 1 eq) unter basischen Bedingungen mit Piperidin (1,1 mL; 11,1 mmol; 1 eq) in 50 mL 2-Butanon in die dazugehörige Fischer-Base überführt, die mit 2-Hydroxy-5-nitrobenzaldehyd (7) (1,85 g, 11,07 mmol) reagiert. Hierbei entsteht die 3-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)propionsäure (8) (SP-COOH) 2,59 g (6,81 mmol; 0,62 eq) mit einer Ausbeute von 62 % als gelber Niederschlag, der nach Filtration mit kaltem Methanol aufgereinigt werden kann.

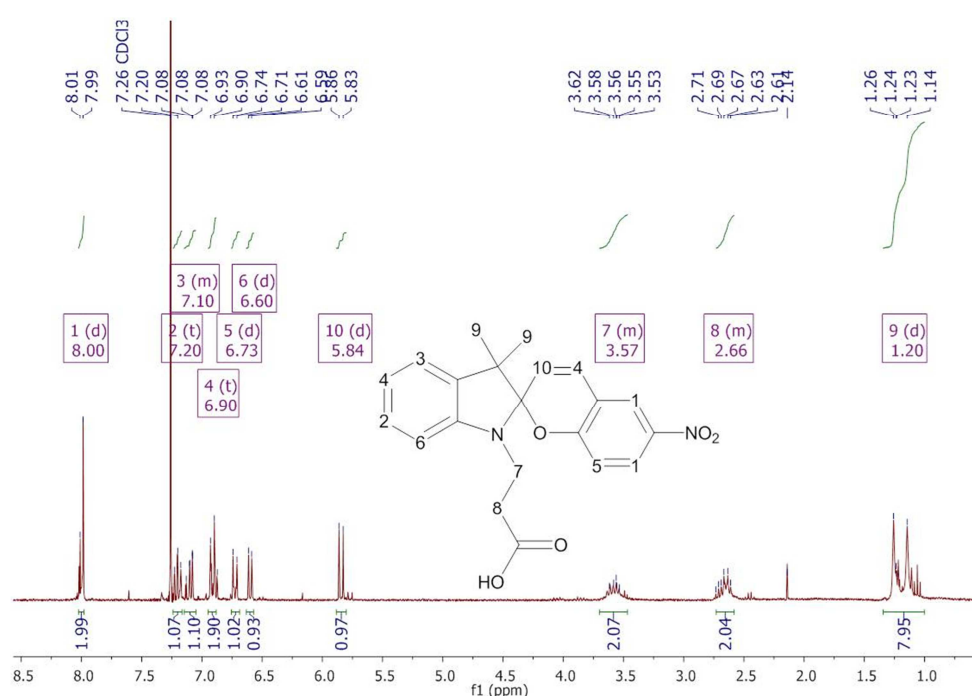


Abbildung 91: ¹H-NMR der 3-(3',3'-dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)propansäure (8).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K) δ = 8,04–7,98 (1, m, 2H, H_{Ar}), 7,20 (2, t, J = 7,7 Hz, 1H, H_{Ar}), 7,10 (3, d, 1H, H_{Ar}), 6,91 (4, t, J = 9,7 Hz, 2H, H_{Ar}), 6,73 (5, d, J = 10,1 Hz, 1H, H_{Ar}), 6,60 (6, d, J = 7,8 Hz, 1H, H_{Ar}), 5,84 (10, d, J = 10,4 Hz, 1H, H_{Ar}), 3,69 - 3,48 (7, m, 2H, CH₂N), 2,76–2,53 (8, m, 2H, CH₂COOH), 1,20 (9, s, 6H, CH₃) ppm.

Synthese von 1'-(2-(Propylcarbamylnmethacrylamid)ethyl)-3',3'-dimethyl-6-nitrospiro[2H-1]benzopyran-2,2'-indolin (10): In der letzten Stufe wird die Spiropyran-carbonsäure (8) (SP-COOH) (127 mg; 0,33 mmol; 1 eq) mit (3-Aminopropyl)methacrylamid-Hydrochlorid (9) (72 mg; 0,33 mmol; 1 eq) in einer HOBt-Kupplungsreaktion umgesetzt. Die Reaktion verläuft quantitativ, wobei das Produkt SP-MA (10) mit 99 % (166 mg; 0,33 mmol; 1 eq) Ausbeute als rosa Feststoff erhalten wird.

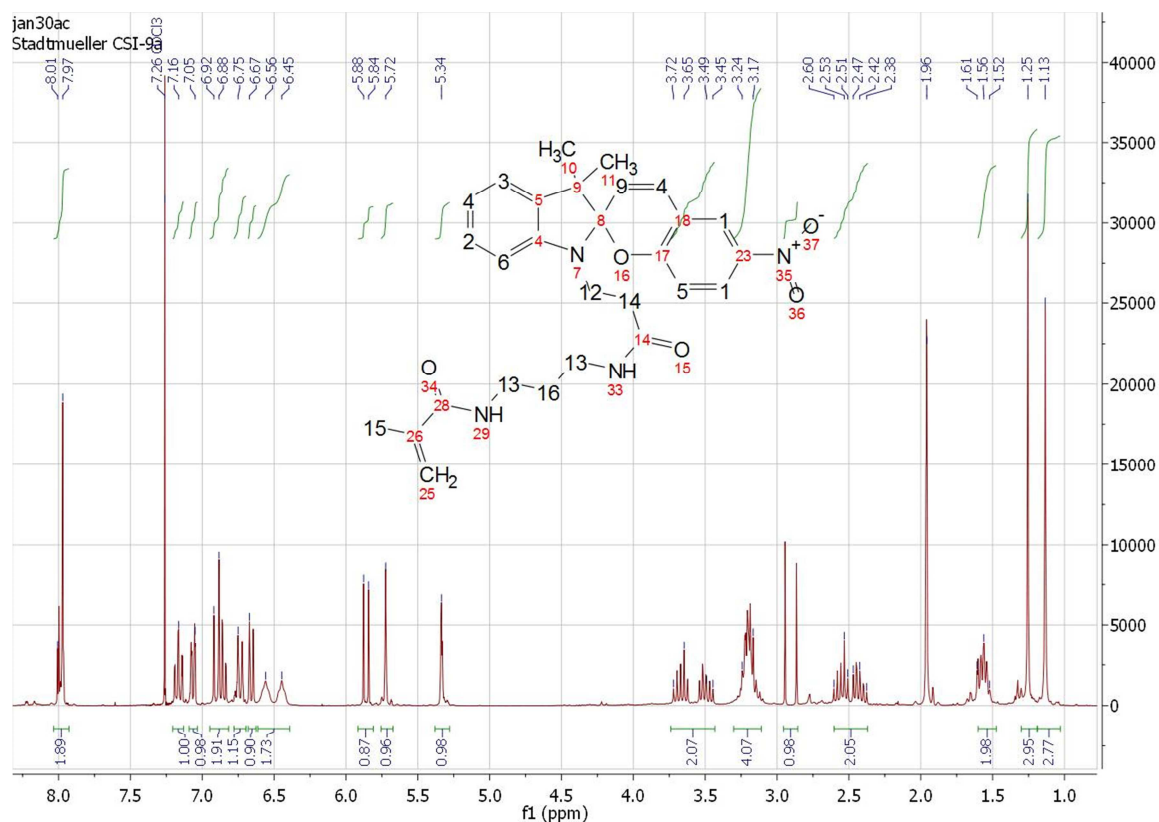


Abbildung 92: ^1H -NMR-Spektrum 1'-(2-(Propylcarbamylnmethacrylamid)ethyl)-3',3'-dimethyl-6-nitrospiro[2H-1]benzopyran-2,2'-indolin (10) in CDCl_3 bei 300 K. Aufgenommen von Christian Stadtmüller (Bachelorarbeit/AG Brunen/ TU Darmstadt).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ = 8,01–7,97 (1,m, 2H, H_{Ar}), 7,16 (2, t, J = 7,7 1,3 Hz, 1H, H_{Ar}), 7,05 (3, d, J = 7,2; 1,2 Hz, 1H, H_{Ar}), 6,92–6,88 (4, m, 2H, H_{Ar}), 6,75 (5, d, 1H, H_{Ar}), 6,67 (6, d, J = 7,9; 0,6 Hz, 1H, H_{Ar}), 6,56 (7, s, 1H, NH), 6,45 (8, s, 1H, NH), 5,88–5,84 (9, d, J = 10,4 Hz, 1H, H_{Ar}), 5,72 (10, s, 1H, CH_2), 5,34 (11, s, 1H, CH_2), 3,72 - 3,45 (12, m, 2H, CH_2N), 3,24–3,17 (13, m, 4H, CH_2), 2,53–2,38 (14, m, 2H, CH_2CO), 1,96 (15, s, 3H, CH_3), 1,61–1,52 (16, m, 2H, CH_2), 1,25 (10, s, 3H, CH_3), 1,13 (11, s, 3H, CH_3) ppm.

8.6.2. 6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (SP-Nb, 18)

Hier wird die vierstufige Synthese von 6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (**SP-Nb**, **18**) über 1-(6-Hydroxyhexyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium bromid (**14**), 6-(3,3-Dimethyl-2-methyleneindolin-1-yl)hexan-1-ol (**15**), 6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexan-1-ol (**16**) beschrieben (Kapitel 6).

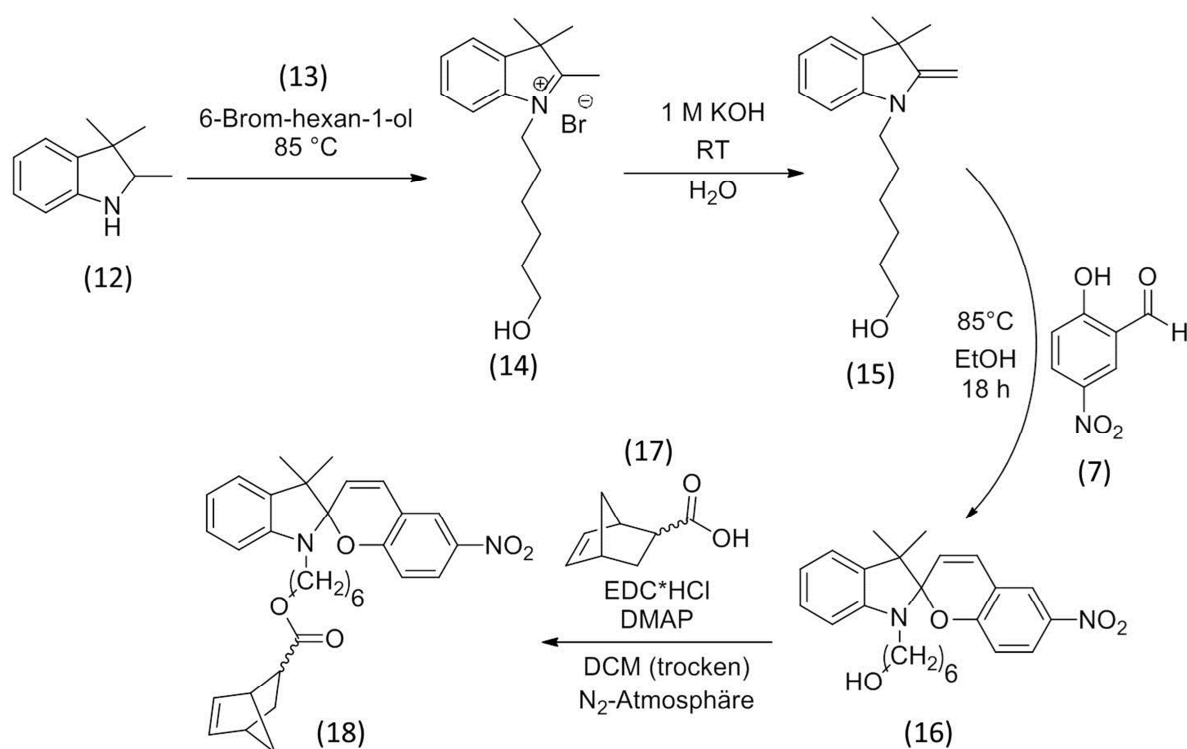


Abbildung 93: Synthese von 6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (**SP-Nb**, **18**).

Synthese von 1-(6-Hydroxyhexyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium bromid (14): Es werden 2,3,3-Trimethyl-3H-indol (**12**) (1,59 g; 10 mmol; 1 eq) und 2-Bromhexanol (**13**) (1 g; 11 mmol; 1,1 eq) in 0,6 mL Acetonitril gelöst. Die geringe Lösungsmittelmenge wird anhand der Literatur von Galvin *et al.*^[186] gewählt - siehe Ausbeute von Fischer-Base (**15**). Die Reaktionsmischung wird daraufhin 15 h bei 85 °C unter Reflux gerührt. Danach wird sie langsam auf RT abgekühlt und das Acetonitril unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird unter Hochvakuum getrocknet. Das erhaltene rote Öl (**14**) wird danach in 20 mL Dichlormethan gelöst und mit H₂O (demin.) dreimal extrahiert und direkt weiter

umgesetzt, um daraus die korrespondierende Fischer-Base (**15**) zu synthetisieren und diese instantan zum Spiropyranalkohol (**16**) umzusetzen.

Synthese von 6-(3,3-Dimethyl-2-methyleneindolin-1-yl)hexan-1-ol (15**):** Das Indolium-Salz (**14**) (4,5 g; 17,3 mmol; 1 eq) wird in 35 mL H₂O (demin.) gelöst und zur Bildung der Fischer-Base (**15**) werden 20 mL 0,1 M NaOH-Lösung zugetropft. Die alkalische Lösung trübt sich dabei milchig-weiß. Die Suspension wird nach vollständiger Zugabe für 5 min gerührt, damit die Fischer-Base (**15**) vollständig ausfallen kann. Anschließend wird das Produkt dreimal mit 30 mL Diethylether extrahiert. Dabei färbte sich die organische Phase gelb. Um das Wasser aus der etherischen Phase zu entfernen wird diese über Na₂SO₄ (4 g) für 2 min getrocknet, die Mischung filtriert und der Diethylether unter vermindertem Druck entfernt. Das tiefgelbe Produkt (**15**) (das sich nach kurzer Zeit bräunlich färbt) wird im Folgenden unter Hochvakuum 5 min weiter getrocknet. Ein gelbes Öl (**15**) bleibt danach im Kolben zurück, welches sich nach kurzer Zeit etwas bräunlicher färbt. (2,97 g; 11,4 mmol; 0,66 eq; Ausbeute: 66 %). Das Produkt (**15**) wurde schnell weiter umgesetzt.

Synthese von 6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexan-1-ol (16**):** Nach Synthese der Fischer-Base (**15**) (2,94 g; 11,3 mmol; 1 eq) wird der 2-Hydroxy-5-nitrobenzaldehyd (**7**) (2 g; 11,3 mmol; 1 eq) hinzugefügt, wobei sich das Reaktionsgemisch direkt rot färbt. Anschließend wird alles in 15 mL Ethanol gelöst und 18 h bei 85 °C unter Rückflusskühlung gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt (**16**) in 10 mL Hexan/EE (5:1) gelöst (unter Erwärmung auf 53 °C). Das Rohprodukt (**16**) löst sich dabei vollständig. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fällt ein roter amorpher Feststoff aus. Dieser Feststoff wird danach noch zwei weitere Male umkristallisiert. Es erfolgt eine NMR-spektroskopische Untersuchung. Dieses zeigt, eine Mischung aus 6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexan-1-ol (**16**) und 3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]. Mit diesem Produktgemisch, das in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen, deutlich höhere Ausbeuten (39,6 %) erzielt, als die säulenchromatographische Aufreinigung ($R_f = 0,29$ in Hexan/Ethylacetat (5:1)), wird weitergearbeitet und die anschließende EDC-Kupplung durchgeführt. Da die R_f -Werte beider Spiropyran-derivate sehr unterschiedlich sind, ist nach dem folgenden Syntheseschritt (EDC-Kupplung) die säulenchromatographische Abtrennung des Monomers (**18**) mit „Hexylspacer“ kein Problem. Das Produkt ist rot-pink.

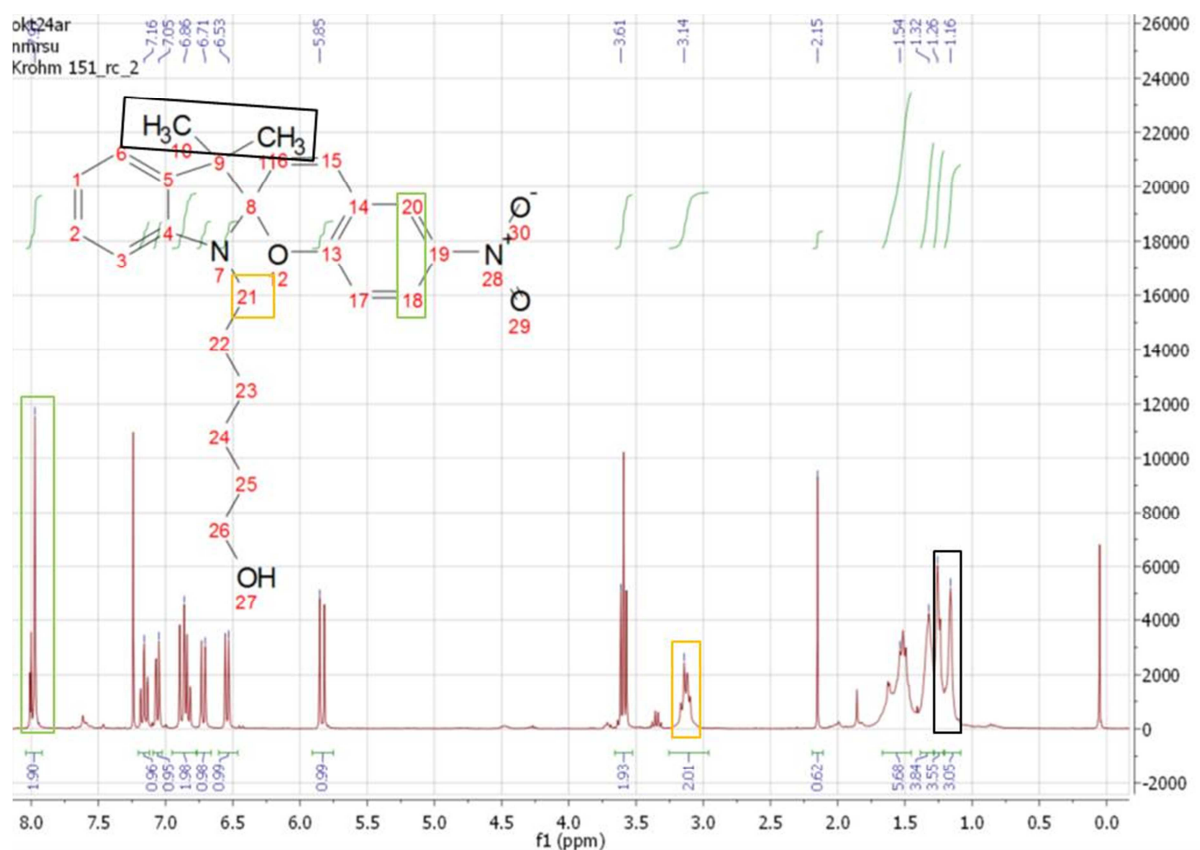


Abbildung 94: $^1\text{H-NMR}$ 6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromene-2,2'-indolin]-1'-yl)hexan-1-ol (**16**) in CDCl_3 bei 300 K. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ = 8,04–7,98 (20&18, m, 2H), 7,16 (2, pt, J = 7,7 Hz, 1H), 7,05 (6, pd, 1H), 6,86 (15&1, t, 2H), 6,71 (17, d, J = 10,1 Hz, 1H, H_{Ar}), 6,53 (3, d, J = 7,8 Hz, 1H), 5,85 (16, d, J = 10,4 Hz, 1H, $\text{C}=\text{CH}$), 3,61 (26, pt, 2H, CH_2COH), 3,22–3,05 (21, m, 2H, CH_2N), 1,60–1,45 (22&25, m, 4 H, CH_2), 1,32–1,26 (23&24, m, 4H, CH_2), 1,16 (10&11, s, 6H, CH_3) ppm.

R_f = 0,32 (Hexane/Ethylacetat 5:1).

Synthese von 6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (18): Der Spiropyranalkohol (**16**) 1,83 g (4,48 mmol; 1 eq) wird nach Trocknung unter Hochvakuum über Nacht zum *endo/exo*-Gemisch der Norbornencarbonsäure (**17**) (0,62 g; 4,48 mmol; 1 eq) (überwiegend *endo*), DMAP (0,27 g; 2,24 mmol; 0,5 eq), EDC-Hydrochlorid (1,03 g; 5,38 mmol; 1,2 eq) gegeben und das Reaktionsgemisch in 17 mL DCM (trocken) unter N_2 -Atmosphäre bei Raumtemperatur über Nacht reagieren gelassen. Daraufhin wird das Rohprodukt in DCM komplett angelöst und dreimal mit H_2O (demin.) das EDC-Hydrochlorid entfernt. Anschließend wird das DCM unter

vermindertem Druck entfernt und das trockene Reaktionsgemisch in Hexan/Ethylacetat/DCM (8:1:1) säulenchromatographisch aufgereinigt ($R_{f1} = 0,49$, $R_{f2} = 0,42$). DCM ist in der Laufmittelmischung nötig, da man in Hexan/Ethylacetat keine ausreichende Löslichkeit des Reaktionsgemischs erzielt. Es wurden 1,8 g (3,4 mmol; 0,76 eq) eines blass-rosa-weißen Feststoffs (**18**) erhalten. (Ausbeute: 76 %, 118 % der Literatúrausbeute^[86])

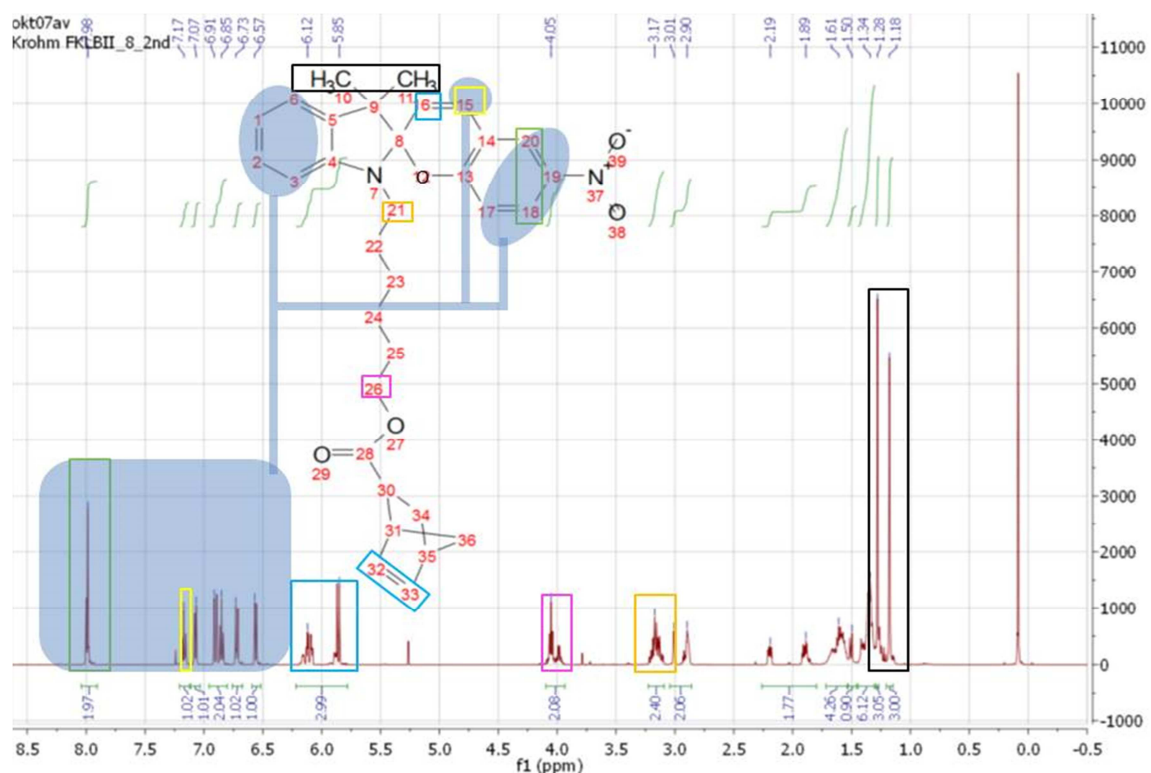


Abbildung 95: ^1H -NMR-Spektrum des 6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (**SP-Nb**, **18**) in CDCl_3 bei 300 K. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ = 8,04–7,98 (20&18, m, 2H), 7,17 (2, pt, 1H, $^3J_{2,3} = 7,6$ Hz), 7,07 (6, pd, 1H, $^3J = 7,4$ Hz), 6,91 (15, pd, 1H, $^3J_{15,16} = 10,4$ Hz), 6,85 (1, 1H, pt, $^3J_{1,6} = 7,4$ Hz), 6,73 (17, d, $^3J = 9,75$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6,57 (3, d, $J = 7,8$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6,19–6,16 (33, m, 0,3 *endo*), 6,16–6,09 (33 and 32, *exo*), 5,92–5,89 (32 *endo*), 5,88 (16, d, 1H, $^3J_{16,15} = 10,4$ Hz) 4,15–4,04 (26, m, 2H, 1,4 *exo*), 4,04–3,96 (26, m 0,68 *endo*), 3,25–3,11 (21, m, 2H, *endo* und *exo*), 3,01–2,90 (31&30, m, 2H, CH), 2,21–1,89 (34, m, 2H, (Nb) CH_2), 1,69–1,53 (22&25, m, 4H, CH_2), 1,50 (35, d, 1H, CH), 1,41–1,34 (23&24&36, m, 6H, CH_2), 1,28 (10, s, 3H, CH_3), 1,18 (11, s, 3H, CH_3) ppm.

MS (EI) m/z 528.

$R_{f1} = 0,49$, $R_{f2} = 0,42$ - *endo/exo*-Mischung (Hexan/Ethylacetat 5:1).

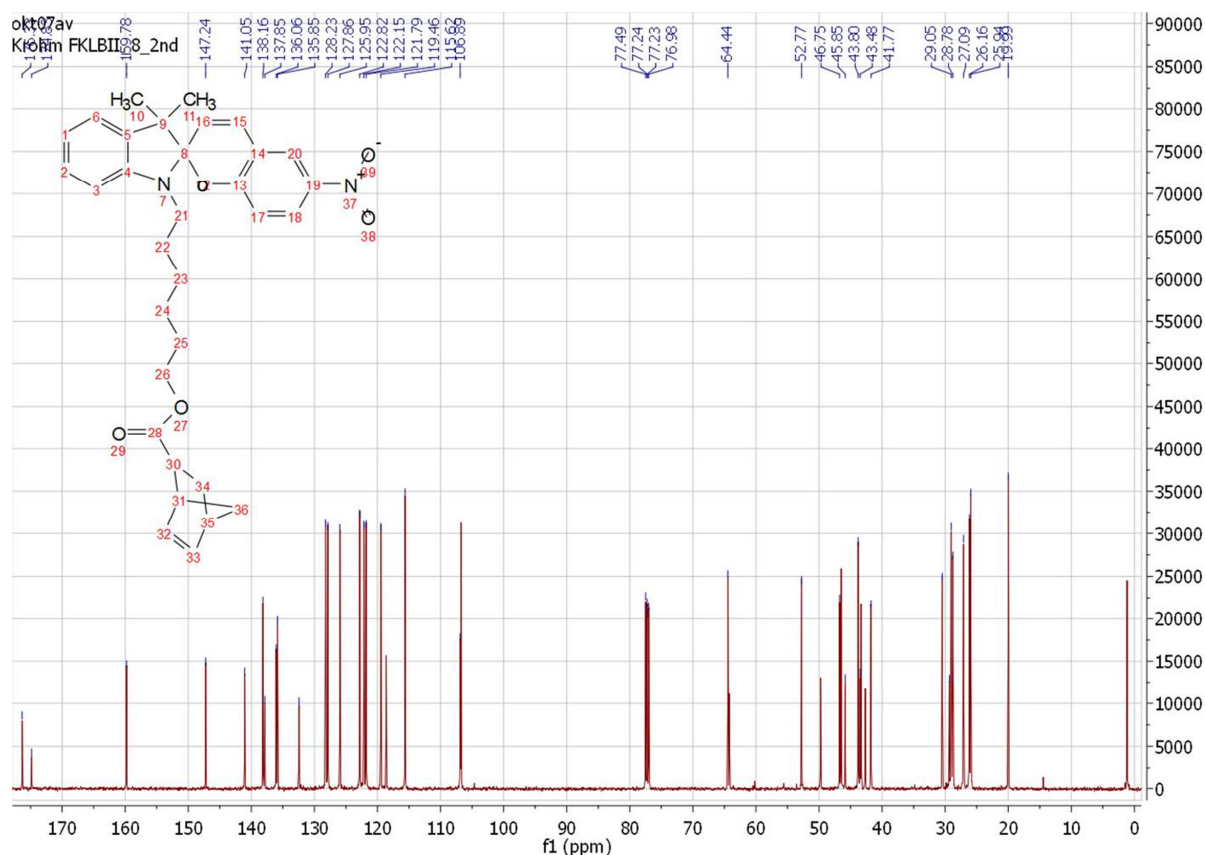


Abbildung 96: ^{13}C -NMR-Spektrum des 6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (**18**) in CDCl_3 bei 300 K.

^{13}C -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ = 176,33 (28 endo), 174,83 (28 exo), 159,78 (13), 147,24 (4), 141,05 (15), 138,16 (33 endo), 137,85 (33 exo), 136,06 (32), 135,85 (5), 132,43 (20), 128,23 (2), 127,86 (14), 125,95 (18), 122,82 (16), 122,15 (6), 121,79 (3), 119,46 (1), 115,62 (17), 106,89 (8), 64,44 (26), 52,77 (9), 46,75 (24), 45,85 (31), 43,80 (21), 43,48 (34), 41,77 (30), 30,46 (35), 29,33 (22), 29,05 (25), 28,78 (36), 27,09 (23), 26,16 (10), 25,94 (36), 19,99 (11) ppm.

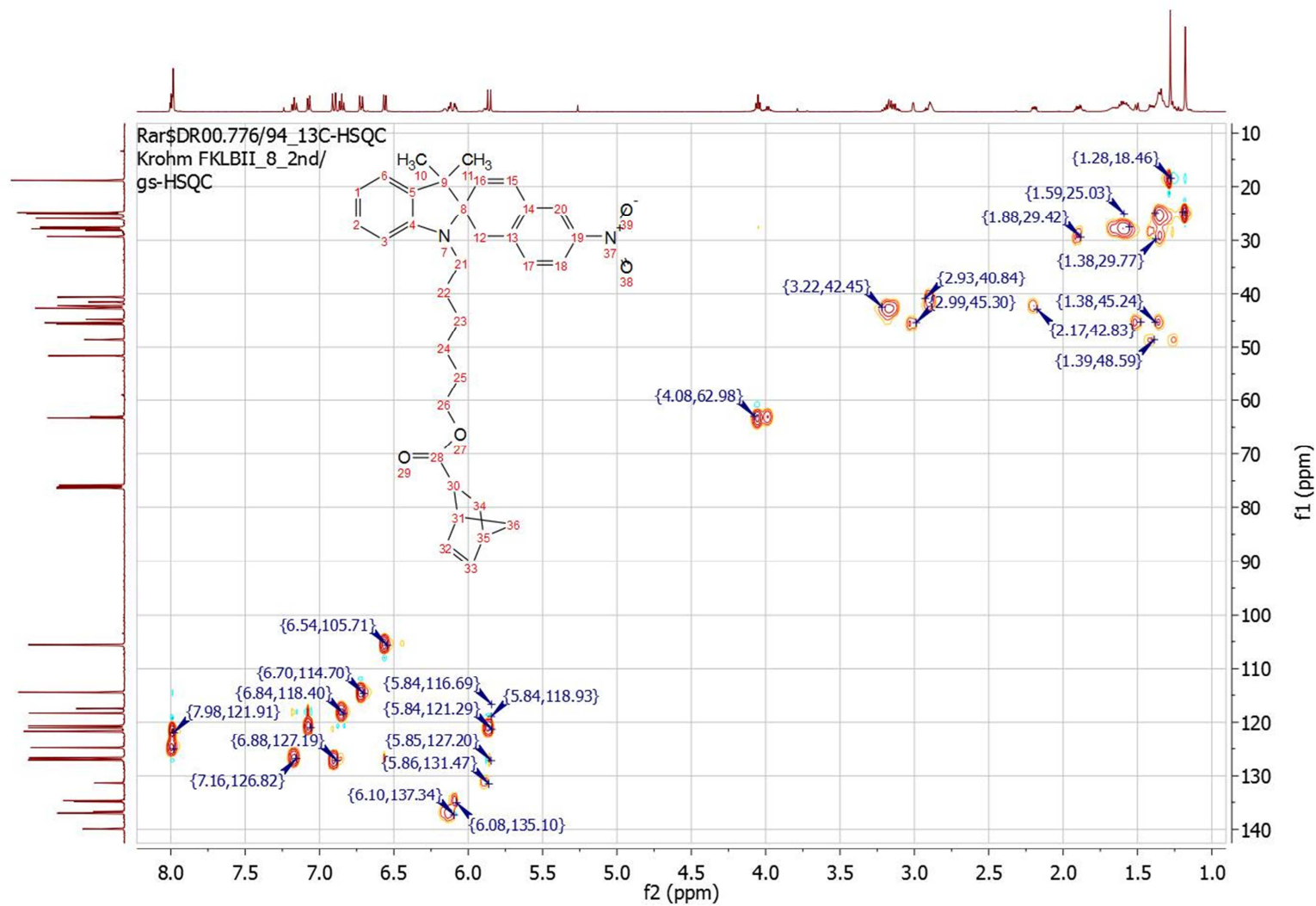


Abbildung 97: Zweidimensionales 500 MHz HSQC-NMR-Spektrum des SP-Nb (**18**) in CDCl_3 bei 300 K.

Tabelle 13: Auswertung des HSQC-NMR-Spektrums von 6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (**SP-Nb 18**) aus Abbildung 97.

¹ H-Signale δ / ppm	Zuordnung Protonen	¹³ C-Signale δ / ppm	Zuordnung Kohlenstoffkerne
7,98	20 & 18	125,03 121,91	20 18
7,16	2	126,82	2
7,06	3	120,96	6
6,86	15	127,19	15
6,84	1	118,40	1
6,71	17	114,70	17
6,53	6	105,71	3
6,10–5,85	32&33	137,34 135,10 131,47 127,20 118,93 116,69	33 32 32&33 32&33 32&33 33
5,84	16	121,29	16
4,08	26	62,98	26
3,22–3,05	21	42,45	21
2,99–2,93	31 30	45,30 40,84	31 30
2,17	34	42,83	34
1,88	35	29,42	35
1,59	22 & 25 & 36	27,52 25,03	22 & 36 25
1,38	23 & 24	45,24 29,77	24 23
1,28	10 & 36	18,46	11 & 36
1,19	11	24,70	10

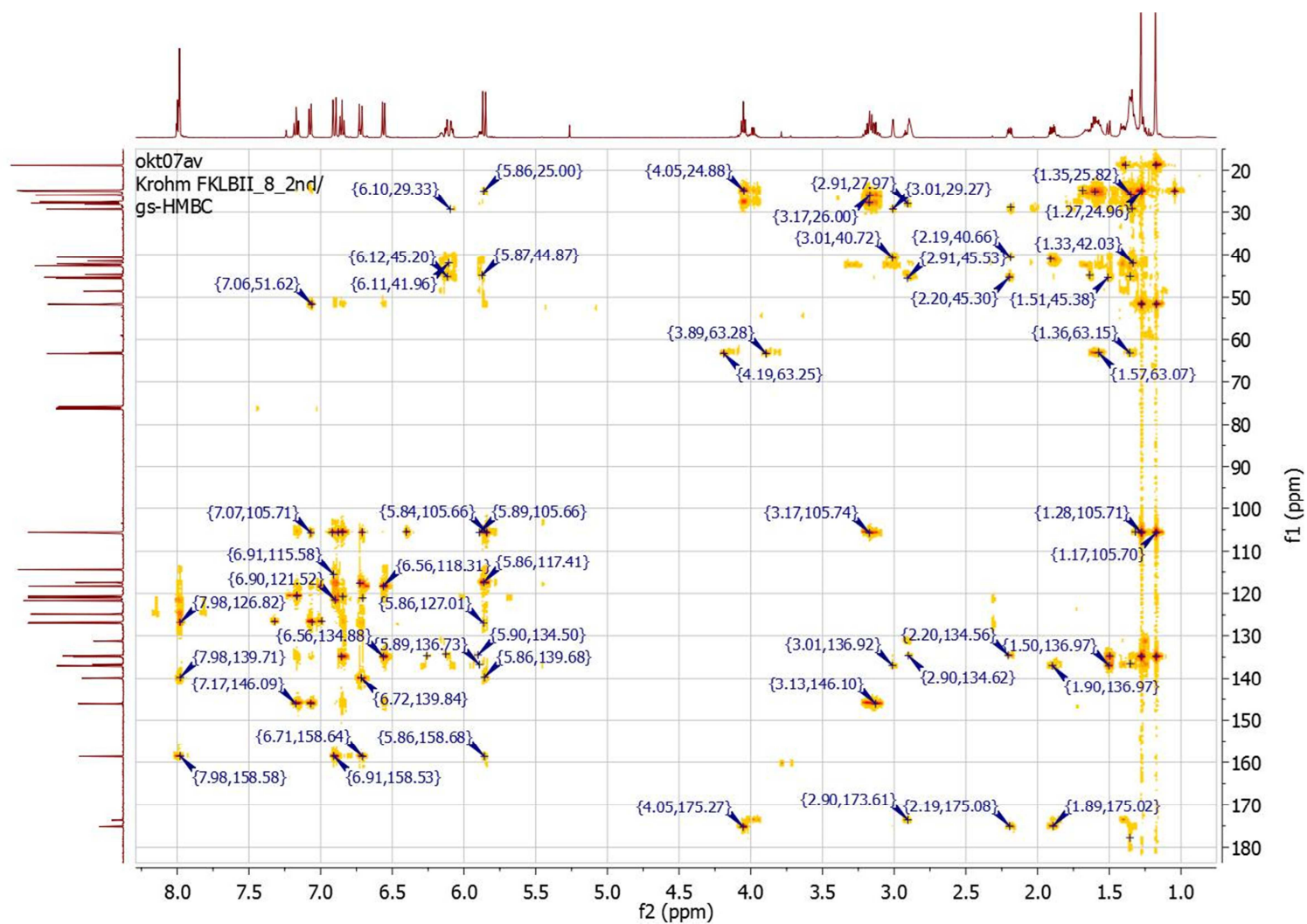


Abbildung 98: 500 MHz HMBC-NMR-Spektrum bei 300 K des 6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (**18**) in CDCl_3 bei 300 K.

Tabelle 14: Zusammenfassung der *long-range* Korrelationen aus dem HMBC-NMR-Spektrum von 6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (**18**) aus Abbildung 98. Gelb markierte Bereiche zeigen die Verbindung der Spiropyranereinheit mit der Norborneneinheit.

¹ H-Signale δ / ppm	Zuordnung Protonen	¹³ C-Signale δ / ppm	Zuordnung Kohlenstoffkerne
8,04–7,98	18 & 20	158,58 139,71 126,82	13 15 14
7,17	2	146,09 120,57	4 3
7,07	6	146,06 126,79 105,71 51,62	4 2 6 9
6,91	15	158,53 121,52 115,58 105,71	13 16 17 8
6,85	1	134,86 120,70 105,58	5 3 6
6,73	17	158,64 139,84 105,59	13 15 8
6,57	3	134,88 118,31	5 1
6,19–6,09	33 & 32	134,27 134,67 45,20 29,33	32 33 31 35
5,92–5,85	32 & 16	158,68 (16) 139,68 (16) 127,00 (16) 117,41 (32) 105,66 (16) 44,87 (32) 25,00 (32)	13 15 14 33 8 31 36
4,15–3,96	26	175,27 63,25 24,88	28 26 25
3,25–3,11	21	146,10 105,74 27,77	4 8 22
3,01–2,90	31 & 30	173,61 136,92 134,62 45,53 40,72 29,27 27,97	28 33 32 31 34 35 36

*Fortsetzung Tabelle 14

¹ H-Signale δ / ppm	Zuordnung Protonen	¹³ C-Signale δ / ppm	Zuordnung Kohlenstoffkerne
2,21–1,89	34	175,08 134,56 45,30	28 32 31
2,21–1,89	34	40,96 28,85	30 35
1,69–1,53	22 & 25	63,07 (25) 44,81 (25 & 22) 24,79 (22 & 25)	26 24 23
1,50	35	136,97 134,74 45,38	33 32 31
1,34	23 & 24 & 36	63,15 (24) 25,82 (23&24) 177,75 (36) 136,52 (36) 42,03 (36) 45,11 (36)	26 25 28 33 30 31
1,28	10	134,86 105,50 51,59 24,96	5 6 9 10
1,18	11	134,86 105,50 51,59 18,81	5 6 9 11

8.6.3. 6-(3,3-Dimethylspiro[indolin-2,3'-naphtho[2,1-b][1,4]oxazin]-1-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat

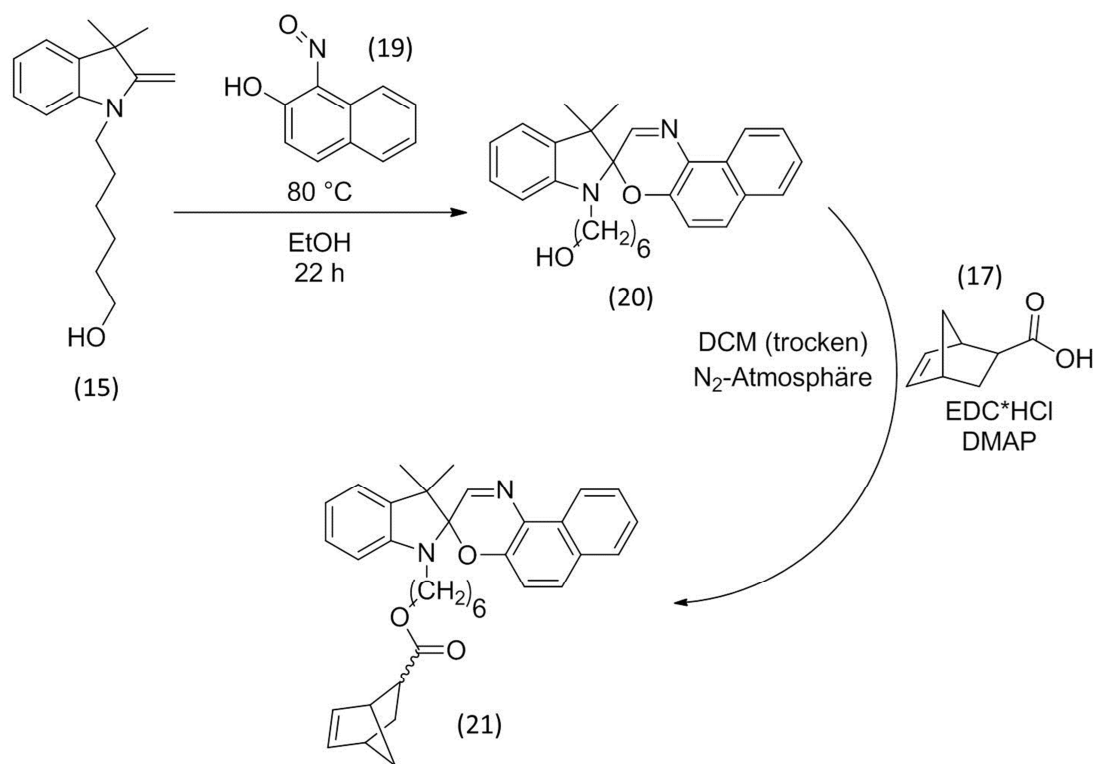


Abbildung 99: Synthese von 6-(3,3-Dimethylspiro[indolin-2,3'-naphtho[2,1-b][1,4]oxazin]-1-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat.

Synthese von 6-(3,3-Dimethylspiro[indolin-2,3'-naphtho[2,1-b][1,4]oxazin]-1-yl)hexan-1-ol (20): Nachdem die Fischer-Base (15) (3,79 g; 14,6 mmol; 1 eq) aus des 2,3,3-Trimethylindoliniumalkohol (14) hergestellt wurde (Ausbeute über alle Stufen 66 %), muss diese für wenige Minuten unter Hochvakuum getrocknet werden, da Wasserreste im Produkt bei der Folgereaktion stören können. Dies ist ein Kompromiss aus niedriger Nebenreaktionszeit der Fischer-Base (15) und maximalem Trocknungsgrad für die Folgereaktion. Anschließend wird ein Äquivalent Nitrosonaphthol (19) (3,3 g; 19,1 mmol; 1,31 eq) hinzugefügt, alles in 15 mL Ethanol (abs.) gelöst und die Reaktion über Nacht bei 80 °C erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch in einer Hexan/Ethylacetat/DCM-Mischung 5:1:0,5 aufgereinigt ($R_f = 0,25$). Danach wird ein hellbraunes Rohprodukt erhalten, das nach einmaliger Umkristallisation in Hexan (70 °C), Abdekantieren des Lösungsmittels und Trocknung über Nacht im Hochvakuum hellgrüne Kristalle (20) (1,8 g; 4,3 mmol; 0,30 eq) ergibt. (Ausbeute: 29,7 % für diese Stufe)

In diesem Zuge wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung im Lösungsmittelgemisch (Hexan/Essigester/DCM 5:1:0.5) und einer Umkristallisation in Hexan ein moosgrüner glänzender Feststoff (**20**) gewonnen.

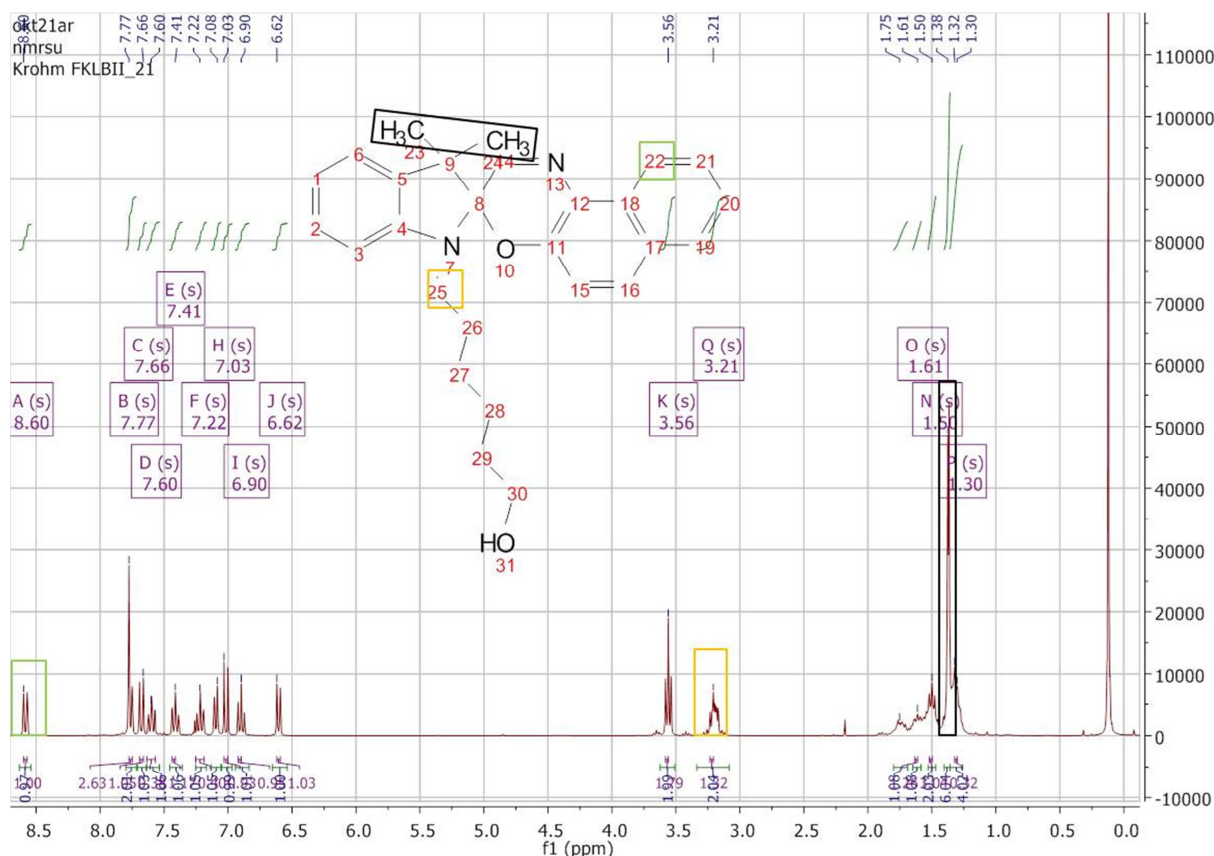


Abbildung 100: ^1H -NMR-Spektrum des Spirooxazinalkohols (**20**) in CDCl_3 bei 300 K. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ = 8,60 (22, d, 1H, H_{Ar}), 7,77 (14&19, t, 2H, H_{Ar}), 7,66 (16, d, 1H, H_{Ar}), 7,60 (21, t, 2H, H_{Ar}), 7,41 (20, t, 1H, H_{Ar}), 7,22 (2, t, 1H, H_{Ar}), 7,08 (3, d, 1H, H_{Ar}), 7,03 (15, d, 1H, H_{Ar}), 6,90 (1, t, 1H, H_{Ar}), 6,62 (6, d, 1H, H_{Ar}), 3,56 (30, t, 2H, HO- CH_2), 3,28–3,15 (25, m, 2H, $=\text{N}-\text{CH}_2$), 1,93–1,51 (26&29, m, 4H, CH_2), 1,38 (23&24, s, 6H, CH_3), 1,34–1,26 (27&28, m, 4H, CH_2) ppm.

MS (EI) m/z 414.

R_f = 0,25 (Hexan/Ethylacetat/DCM 5:1:0,5).

Synthese von 6-(3,3-Dimethylspiro[indolin-2,3'-naphtho[2,1-b][1,4]oxazin]-1-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (21): Der aufgereinigte Spirooxazinalkohol (**20**) wird nach der säulenchromatographischen Aufreinigung über Nacht unter Hochvakuum getrocknet.

In 8 mL trockenem DCM werden Spirooxazinalkohol (**20**) (1,2 g; 2,89 mmol, 1 eq), EDC-Hydrochlorid (0,554 g; 2,89 mmol; 1 eq), DMAP (0,177 g; 1,45 mmol; 1 eq) und Norbornencarbonsäure (**17**) (0,4 g; 2,89 mmol; 1 eq) gegeben. Die Reaktion wird bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre über Nacht durchgeführt. Nach der Reaktionszeit von 20,5 h wird das Reaktionsgemisch in 42 mL DCM gegeben und die Mischung dreimal mit H₂O (demin.) extrahiert, um den EDC-Hydrochlorid-Überschuss zu entfernen. Danach wird das Lösungsmittel (DCM) unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mit einer Hexan/Ethylacetat (5:1) Laufmittelmischung säulenchromatographisch aufgereinigt ($R_{f1} = 0,75$, $R_{f2} = 0,71$). Dabei wird ein orange-gelbes Öl (**21**) (1,24 g; 1,66 mmol; 0,8 eq) erhalten. (Ausbeute: 80 %)

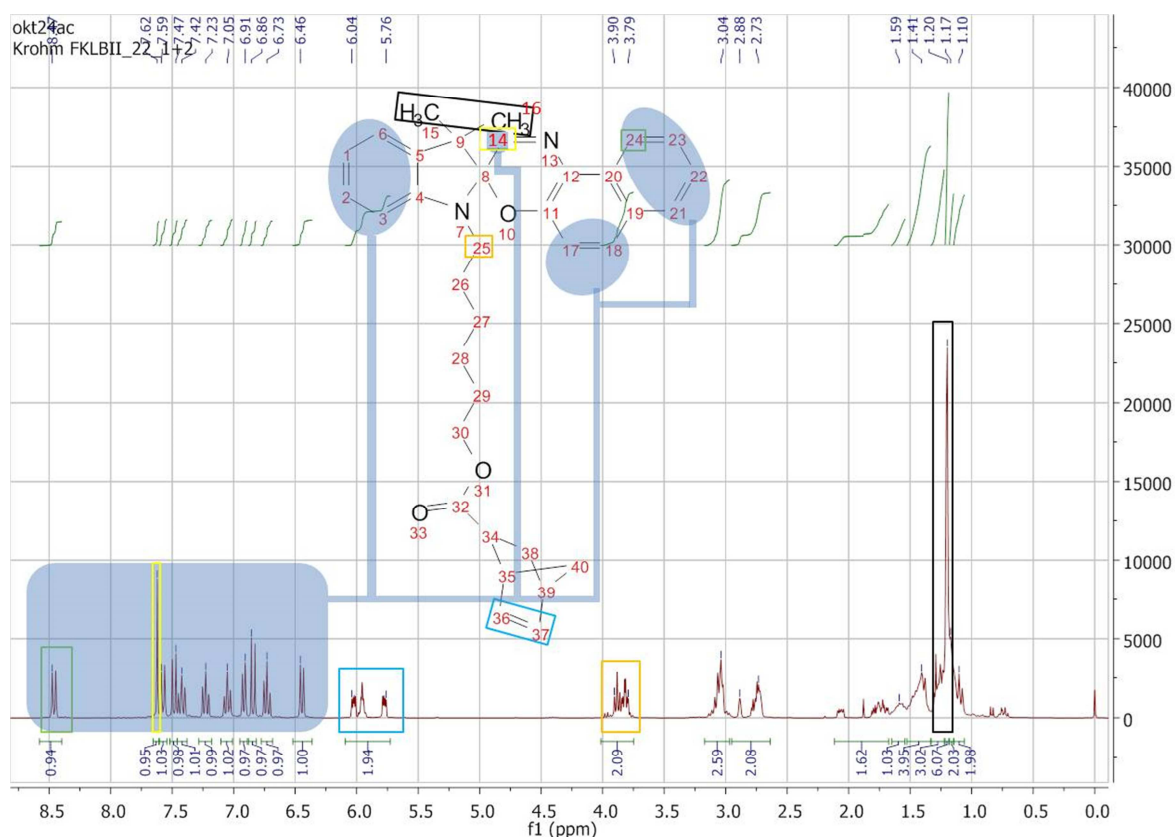


Abbildung 101: ^1H -NMR-Spektrum von 6-(3,3-Dimethylspiro[indolin-2,3'-naphtho[2,1-b][1,4]oxazin]-1-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (**21**) in CDCl_3 300 K. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ = 8,47 (24, d, 1H, H_{Ar}), 7,62 (14, s, 1H, $-\text{CH}=\text{N}-$), 7,59 (21, d, 1H, H_{Ar}), 7,47 (1, d, 1H, H_{Ar}), 7,42 (23, pt, 1H, H_{Ar}), 7,23 (22, pt, 1H, H_{Ar}), 7,05 (18, pt, 1H, H_{Ar}), 6,91 (3, d, 1H, H_{Ar}), 6,86 (17, d, 1H, H_{Ar}), 6,73 (2, t, 1H, H_{Ar}), 6,46 (6, d, 1H, H_{Ar}), 6,25–5,70 (36&37, m, 2H, $-\text{HC}=\text{CH}-$), 3,99–3,71 (30, m, 2H, $\text{CH}_2\text{-OCO}$), 3,20–2,90 (25 and 35/39, m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 2,89–2,68 (35&34, m, 2H, CH), 2,06–1,76 (38, m, 1H, CH), 1,73–1,60 (38, m, 1H, CH_2), 1,59–1,46 (26, m, 2H, CH_2), 1,41–1,36 (40, m, 2H, CH_2), 1,33–1,26 (29 und 40, m, 2H, CH_2), 1,20 (15&16, s, 6H, CH_3), 1,17–1,10 (27&28, m, 4H, CH_2) ppm.

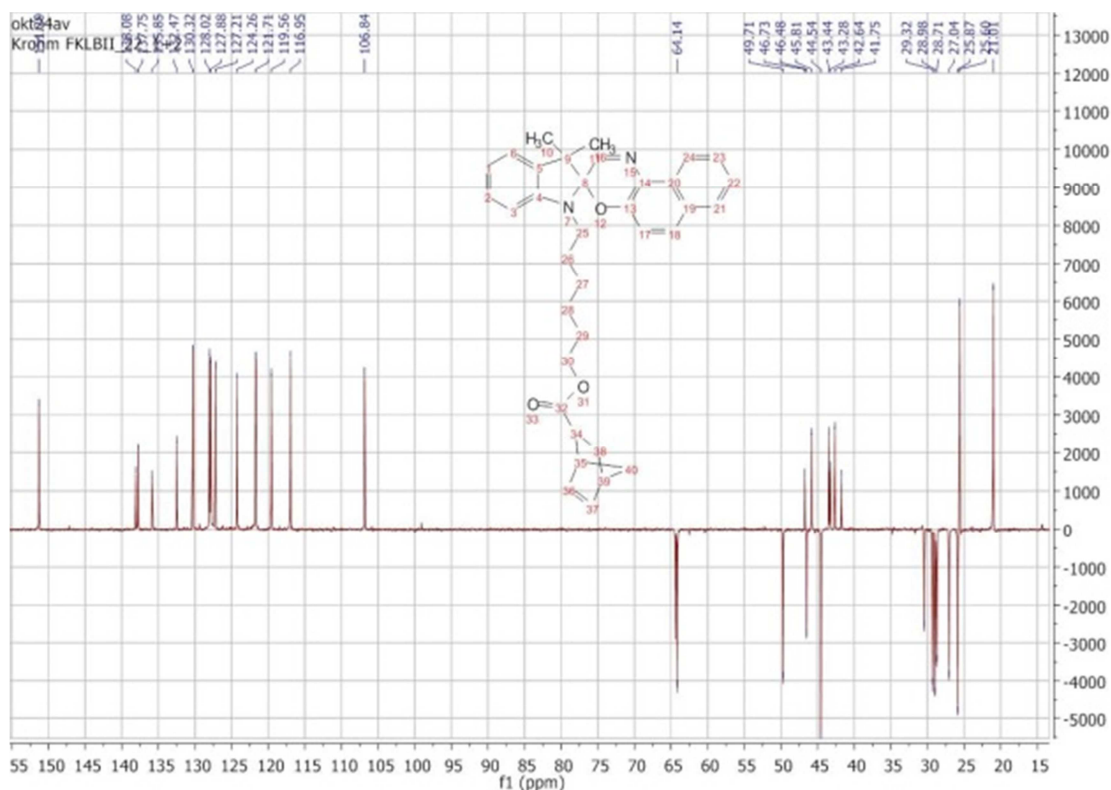


Abbildung 102: ^{13}C -NMR-Spektrum von 6-(3,3-Dimethylspiro[indolin-2,3'-naphtho[2,1-b][1,4]oxazin]-1-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (**21**) bei 300 K in CDCl_3 .

^{13}C -DEPT NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ = 151,29 (16), 138,08 (36), 135,85 (37), 132,47 (37), 130,32 (18), 128,02 (21), 127,88 (2), 127,21 (23), 124,26 (22), 121,71 (6), 121,67 (24), 119,56 (1), 116,95 (17), 106,84 (3), 64,14 (30), 49,71 (29), 46,73 (40), 46,48 (34, 40), 45,81 (25), 44,54 (39), 43,44 (39), 42,64 (34), 30,45 (39), 29,32 (38), 29,98 (26), 28,98 (26), 28,71 (29), 27,04 (40), 25,87 (16), 25,60 (15), 21,01 (27&28) ppm.

MS (EI) m/z 534.

R_{f1} = 0,75, R_{f2} = 0,71 - *endo/exo*-Mischung - (Hexane/Ethylacetat 5:1)

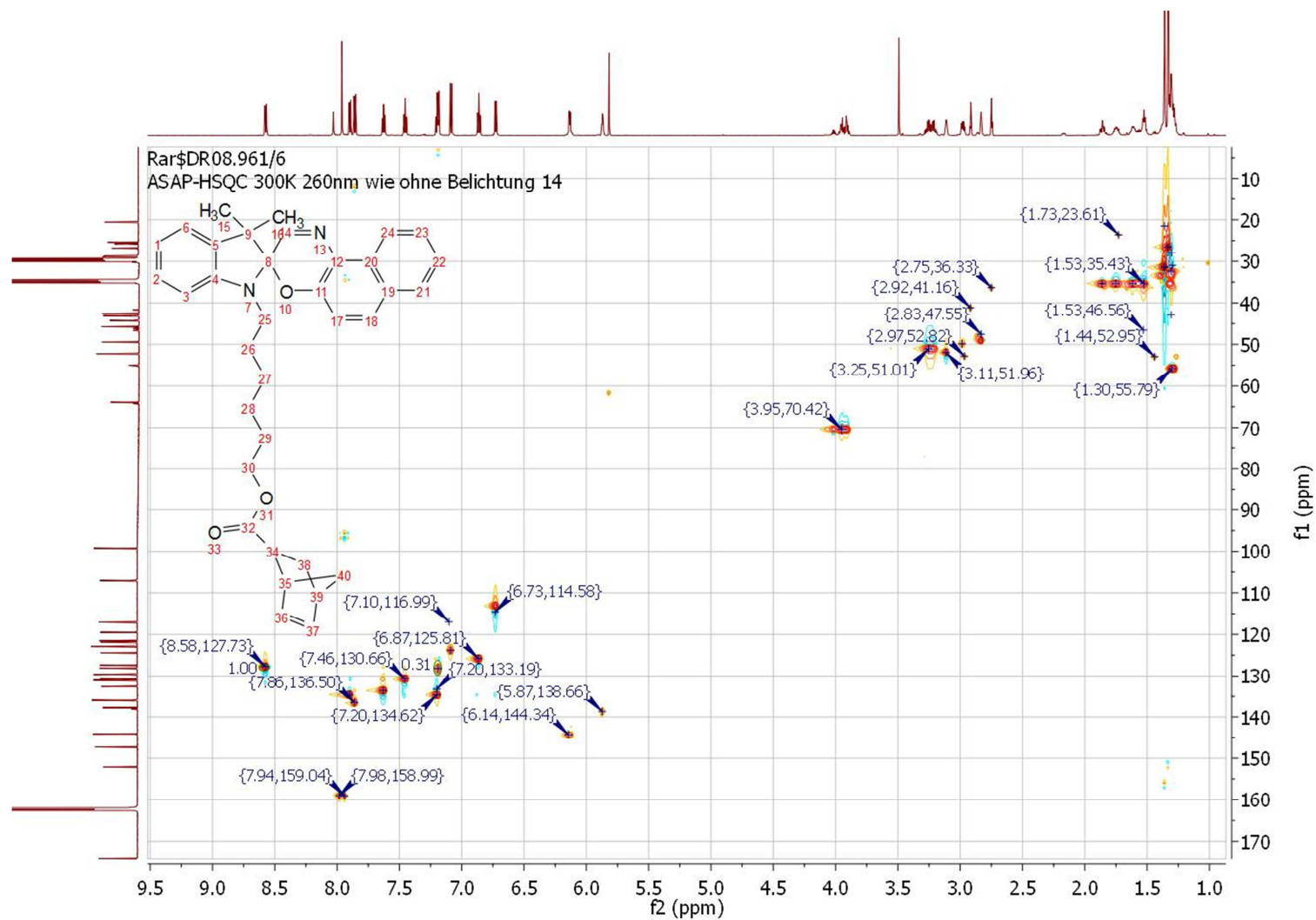


Abbildung 103: Zweidimensionales 500 MHz HSQC-NMR-Spektrum von 6-(3,3-Dimethylspiro[indolin-2,3'-naphtho[2,1-b][1,4]oxazin-1-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (**21**) in CDCl₃ bei 300 K. Die Messung wurde von Jonas Kind (AG Thiele / TU Darmstadt) durchgeführt.

Tabelle 15: Auswertung des HSQC-NMR-Spektrums von 6-(3,3-Dimethylspiro[indolin-2,3'-naphtho[2,1-b][1,4]oxazin]-1-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (**21**) aus Abbildung 103.

¹ H-Signale δ / ppm	Zuordnung Protonen	¹³ C-Signale δ / ppm	Zuordnung Kohlenstoffkerne
8,58	24	127,73	24
7,96	14	158,99	14
7,90	21	134,59	21
7,86	1	136,50	18
7,63	23	133,57	23
7,46	22	130,66	22
7,20	18&6	134,62	6
		133,19	1
7,09	3	123,83	3
		116,99	3
6,87	2	125,81	2
6,73	17	114,58	17
6,14	36 & 37 (<i>endo</i>)	144,34	36 & 37 (<i>endo</i>)
5,88	36 & 37 (<i>exo</i>)	138,66	36 & 37 (<i>exo</i>)
3,95	30	70,42	30
3,28–3,19	25	51,00	25
3,11	35	51,96	35
2,98	34	49,84	34
2,97	34	52,82	34
2,83	39	47,55	39
1,86	38	35,38	38
1,75	38	35,39	38
1,62	40	35,39	40
		31,17	40
1,53	29	35,43	29
		46,56	29
1,36	15 & 16 & 40	21,49	15 & 16
		31,39	40
1,33	15 & 16	26,51	15 & 16
1,30–1,27	26& 27 & 28 & 29	55,79	29
		42,87	26
		32,45	28
		27,95	27

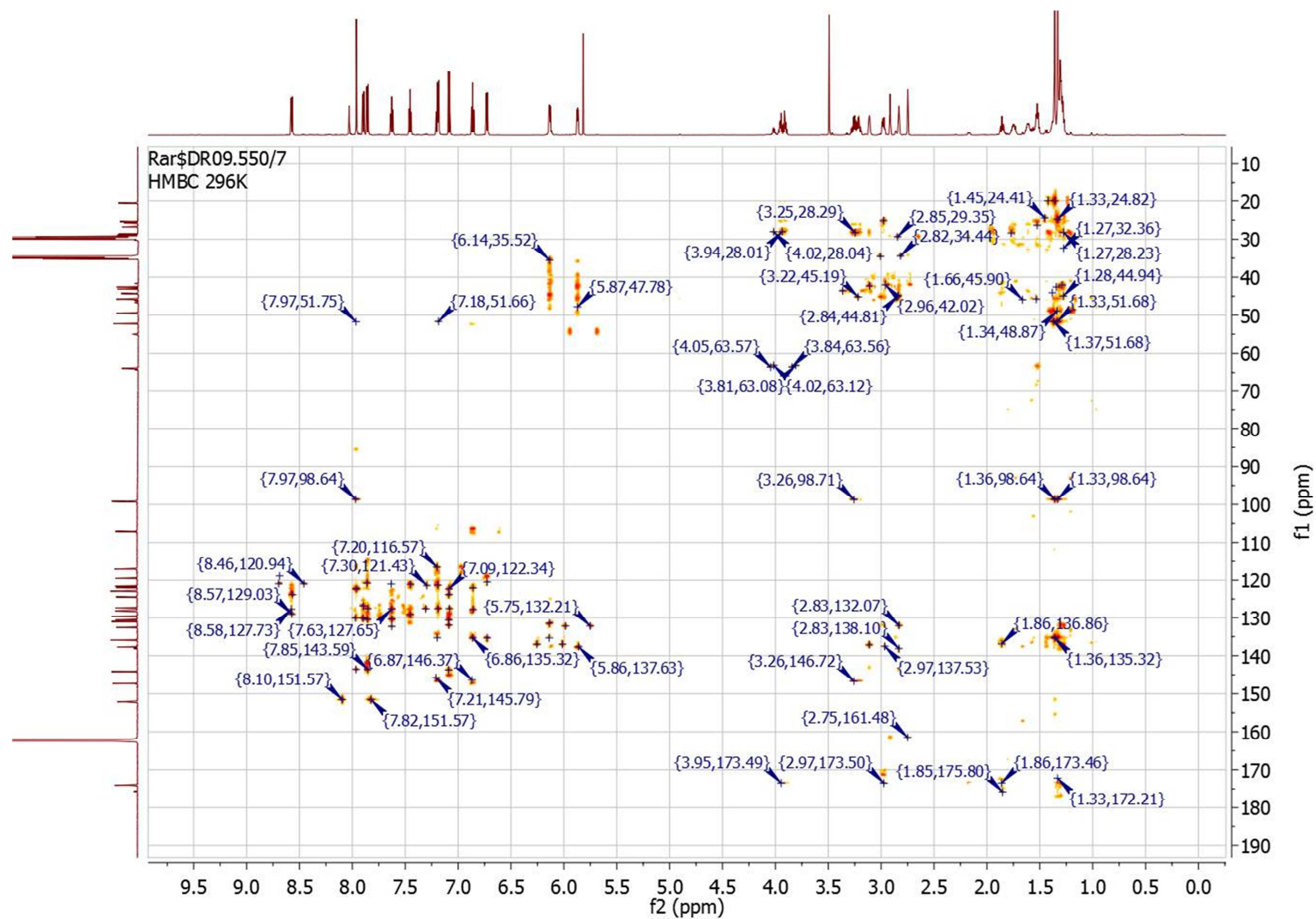


Abbildung 104: 500 MHz HMBC-NMR-Spektrum von 6-(3,3-Dimethylspiro[indolin-2,3'-naphtho[2,1-b][1,4]oxazin]-1-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (**21**) bei 300 K in DMF-d₆ von Jonas Kind (AG Thiele / TU Darmstadt)

Tabelle 16: Zusammenfassung der *long-range* Korrelationen aus dem HMBC-NMR-Spektrum von 6-(3,3-Dimethylspiro[indolin-2,3'-naphtho[2,1-b][1,4]oxazin]-1-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (**21**) aus Abbildung 103. Gelb markierte Bereiche zeigen die Verbindung der Spirooxazineinheit mit der Norborneneinheit.

¹ H-Signale δ / ppm	Zuordnung Protonen	¹³ C-Signale δ / ppm	Zuordnung Kohlenstoffkerne
8,58	24	129,03	22
		127,73	24
		123,85	20
		120,94	19
7,96	14	151,57	14
		143,57	4
		130,09	11
		122,35	12
		98,64	8
		51,75	25
7,90	21	130,13	22
		126,82	24
7,86	1	143,59	4
		130,46	1
		127,54	5
		120,78	3
7,63	23	132,31	23
		130,39	22
		127,65	24
7,45	22	129,16	22
		121,14	19
7,20	18 & 6	145,79	4
		135,29	6
		127,57	24
		121,34	19
		116,57	17
7,09	3	143,72	4
		131,95	1
		127,55	5
		123,84	2
		122,34	3

¹ H-Signale δ / ppm	Zuordnung Protonen	¹³ C-Signale δ / ppm	Zuordnung Kohlenstoffkerne
6,87	2	146,37 135,32 127,77 122,05	4 6 5 3
6,73	17	135,31 120,47	18 19
6,14	36&37 (endo)	135,32 131,48 35,52	36 36&37 <i>exo</i> 38
5,88	36&37 (exo)	137,63 47,78	36&37 39
4,02 (exo)	30	173,49 63,12 28,04	32 Ethylacetat 27
3,95 (endo)	30	28,01	27
3,36–3,17	25	146,72 98,71 43,56 28,29	4 8 26 27
3,11	35	137,12 42,30	36&37 DMF-d6
2,98	34	173,50 137,53 132,30 42,02 34,54	32 36&37 <i>endo</i> 36&37 <i>exo</i> DMF-d6 38
2,83	39	138,10 132,07 44,81 34,44 29,35	36&37 <i>endo</i> 36&37 <i>exo</i> 39 38 40
1,86	38	173,46 136,86	32 36&37 <i>endo</i>

¹ H-Signale δ / ppm	Zuordnung Protonen	¹³ C-Signale δ / ppm	Zuordnung Kohlenstoffkerne
1,75	38	28,38	40
1,66–1,61	40	45,90	39
1,53	29	45,74 26,36	29 27
1,36	15&16	135,32 98,64 51,68 20,02	6 8 9 15&16
1,33	15 & 16 & 40	172,21 98,64 51,68 24,82	32 8 9 15&16
1,30–1,25	26 & 27 & 28	44,94 42,04 28,23 32,36	29 26 27 28

8.7. Synthese der Polymere

8.7.1. DMAA-Copolymer

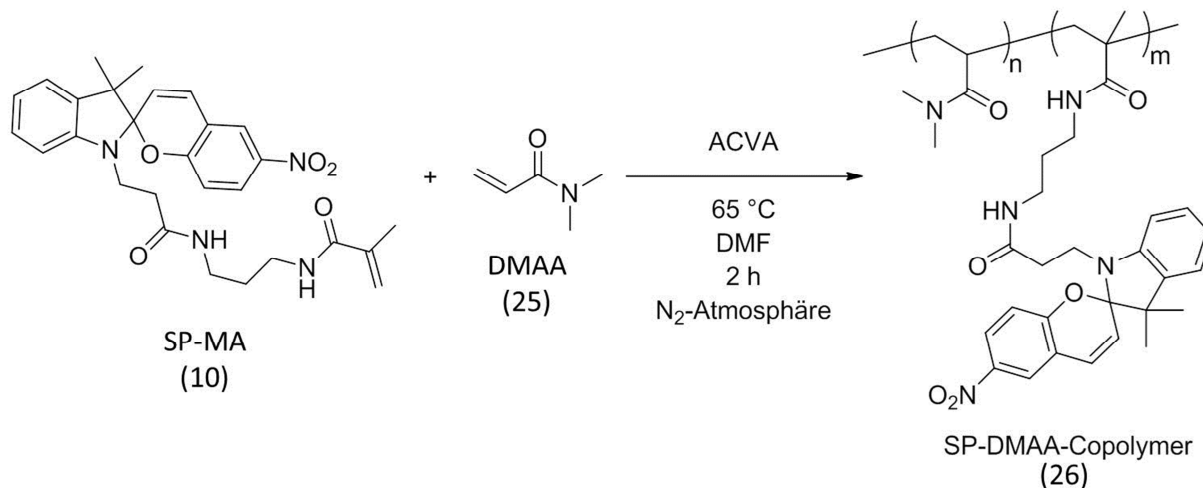


Abbildung 105: Synthese des DMAA-Spiropyran-Copolymers (**26**) in Analogie zu Dr. H. Schenderlein.^[88]

Synthese von DMAA-Spiropyran-Copolymer (26): Diese Vorschrift stammt von Dr. Helge Schenderlein (AG Biesalski / TU Darmstadt).^[87] Zunächst wird eine Reaktionsmischung aus Spiropyranmonomer (**10**) (0,158 g; 0,315 mmol; 1 eq), DMAA (**25**) (0,613 mL; 5,947 mmol; 18,9 eq) und 10 mL DMF erstellt und in mehreren *freeze-pump*-Zyklen entgast. Parallel werden die Substrate an denen ACVA zuvor angebunden wurde ebenfalls mehrmals entgast und somit unter Stickstoffatmosphäre gesetzt.^[231] Danach wird die Monomermischung unter Stickstoff-Gegenstrom zu den Substraten gegeben und 2 h bei 65 °C polymerisiert. Zum Schluss werden alle Substrate für 3 h einer Extraktion in DMF bei Raumtemperatur unterzogen. Ein ¹H-NMR-Spektrum des DMAA-Spiropyran-Copolymers (**26**), das in Lösung gebildet wurde, ist in Abbildung 106 gezeigt. Die zugehörigen GPC-Ergebnisse werden in Tabelle 13 zusammengefasst.

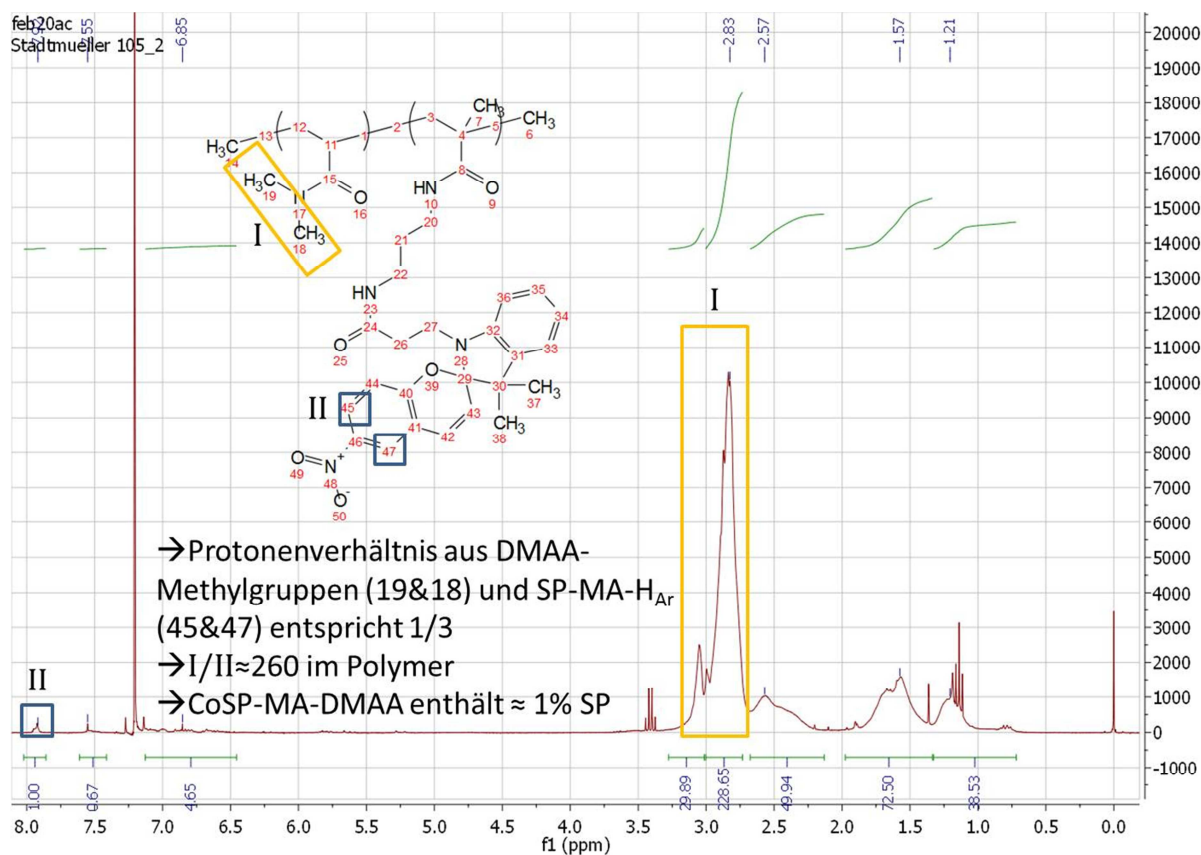


Abbildung 106: ^1H -NMR Kernresonanzspektrum des SP-MA/DMAA-Copolymers (**26**) in CDCl_3 bei 300 K. Die Messung wurde im Rahmen der Bachelorthesis von Christian Stadtmüller durchgeführt.^[231]

Tabelle 17: GPC-Daten des CoSP-MA-DMAA (**26**) aus Bachelorthesis von Christian Stadtmüller (TU Darmstadt).^[231]
 Die GPC-Messungen wurden von Heike Herbert durchgeführt (Methodenbeschreibung erfolgt in Kapitel 8.2.5.).

M_w	$3,36 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$
M_n	$1,08 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$
PDI	3,11

8.7.2. Spiropyran- & Spirooxazinhomopolymere in Lösung, als Nebenprodukt der SI-ROMP von SP-Nb (18) und SPO-Nb (21) an mesoporösen Allylsilicafilmen

Synthese von PSP-Nb und PSPO-Nb (23/24): Für die Ringöffnungsmetathesepolymerisation werden zunächst das Spiropyranmonomer SP-Nb (18) (349,5 mg; 0,661 mmol), das Spirooxazinmonomer SPO-Nb (21) (285 mg; 0,533 mmol) und der Ru-Katalysator (22) (von Roman Savka / AK Plenio / TU Darmstadt) (15 mg; 0,022 mmol) unter Hochvakuum 7 h getrocknet. Das benötigte Dichlormethan wird über Nacht über Molsieb (0,3 nm) getrocknet und per Pump-Freeze-Verfahren entgast. Anschließend kann das Dichlormethan (DCM) zum getrockneten Ru-Katalysator (22) und zum Spiropyranmonomer (18) gegeben werden (zugegebene Volumina: $V_{Ru-Kat.} = 15$ mL, $V_{SP} = 10$ mL, $V_{SPO} = 10$ mL). Jede Monomerlösung wird anschließend zu gleichen Anteilen in zwei Kompartimente geteilt, um für mesoporöse Allylsilicafilme mit und ohne Plasmabehandlung gleiche Volumina der identischen Reaktionslösung zur Verfügung zu stellen. Die Polymerisation wird in Anwesenheit der mesoporösen Allylsilicafilme (mit und ohne Plasmabehandlung) durchgeführt. Vor jeder Polymerisation werden die mesoporösen Allylsilicafilme in Schlenkkolben unter Stickstoffatmosphäre gebracht und ausgeheizt (~ 100 °C) und anschließend wieder unter Stickstoffatmosphäre gesetzt. Zu Beginn der Polymerisation werden jeweils 3,5 mL der Rutheniumkatalysatorstammlösung in die Schlenkkolben (unter schwachem Unterdruck zur Vereinfachung der Diffusion des Katalysators auf die Mesoporösen Filme) gegeben.

Für die Aktivierung der Allylsilicafilme mit dem Ru-Katalysator werden die Filme 3,5 h bei Raumtemperatur in der Katalysatorlösung belassen. Anschließend wird nach Entfernen der Katalysatorlösung jeder Schlenkkolben mit trockenem Dichlormethan (3 x 5 mL) im Stickstoffgegenstrom befüllt und gespült, um überschüssigen Katalysator von den Allylsilicafilmen zu entfernen, und die für SI-ROMP aktiven Substrate möglichst schnell weiter umzusetzen. Daraufhin folgt unter Zugabe der Monomerlösungen in jedes Schlenkgefäß der Start der SI-ROMP, die nach 1,5 h bei RT abgebrochen wird. Um die Polymerisation zu quenchen werden 10 Tropfen Ethylvinylether in die Schlenkkolben gegeben. Nach der Polymerisation folgt die Ausfällung der Homopolymere, die sich in Lösung gebildet haben, in kaltem Methanol. Danach wird jeder Polymertyp (PSP-Nb (23)/PSPO-Nb (24) Plasma und ohne Plasma) für die folgende Analytik vorbereitet und im Kühlschrank lichtgeschützt gelagert.

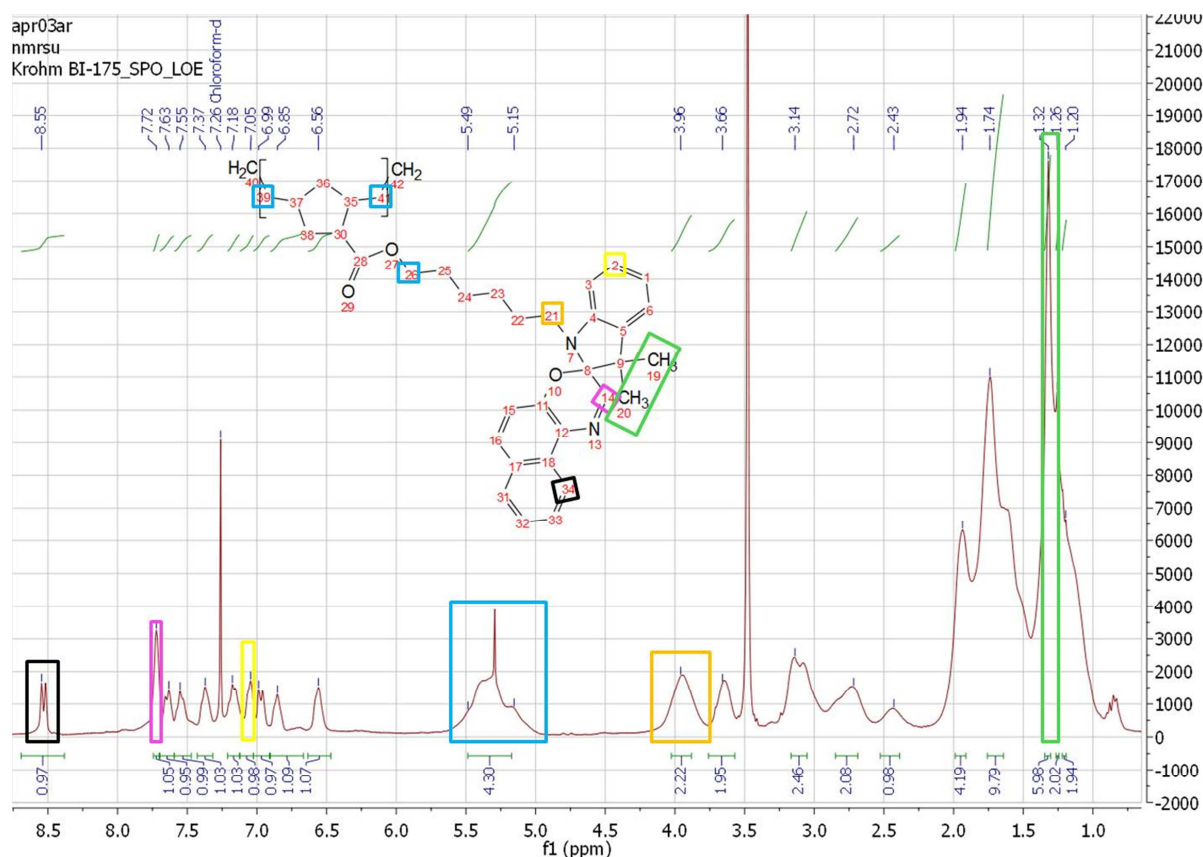


Abbildung 107: ¹H-NMR-Spektrum des Spirooxazinlösungshomopolymers PSPO-Nb (**24**) in CDCl₃ bei 300 K. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K) δ = 8,55 (34, d, 1H, H_{Ar}), 7,72 (14&31, s, 2H, C=CH), 7,63 (16, d, 1H, H_{Ar}), 7,55 (33, d, 1H, H_{Ar}), 7,37 (32, t, 1H, H_{Ar}), 7,18 (2, t, 1H, H_{Ar}), 7,05 (1, t, 1H, H_{Ar}), 6,99 (6, d, 1H, H_{Ar}), 6,85 (15, d, 1H, H_{Ar}), 6,56 (3, d, 1H, H_{Ar}), 5,49–5,15 (39, 41, 26, m, 4H, RCOO-CH₂, C=CH), 4,05–3,85 (21, m, 2H, N-CH₂), 3,76–3,68 (35, m, 1H, CH), 3,21–3,09 (30, m, 2H, CH), 2,82–2,65 (38, m, 2H, CH), 2,46–2,36 (37, m, 2H, CH), 2,01–1,88 (22, 25, m, 4H, CH₂), 1,77–1,67 (36, m, 2H, CH₂), 1,32 (19, 20, s, 6H, CH₃), 1,26–1,21 (23, m, 2H, CH₂), 1,20–1,17 (24, m, 2H, CH₂) ppm.

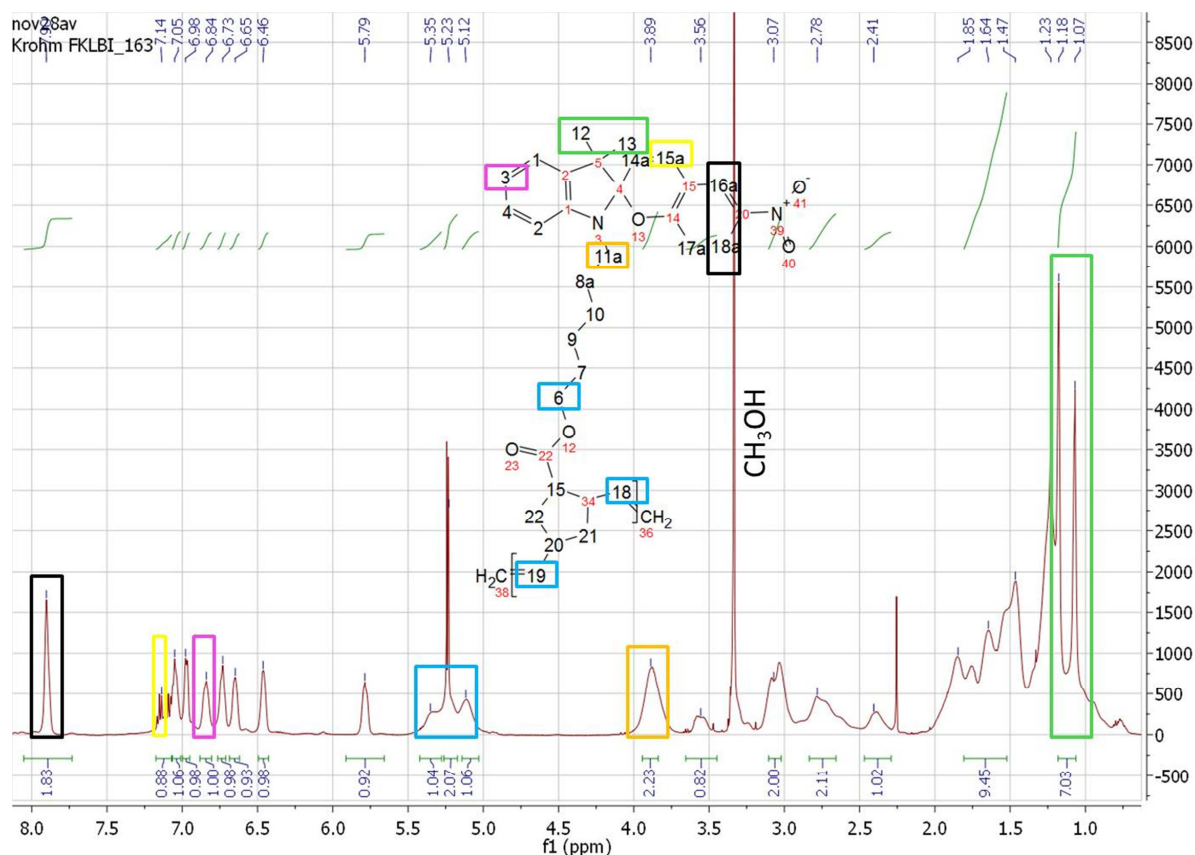


Abbildung 108: ^1H -NMR-Spektrum des Spiropyranhomopolymers PSP-Nb (**23**) in CDCl_3 bei 300 K. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ = 7,90 (16a, 18a, s, 2H, H_{Ar}), 7,20–7,14 (15a, m, 1H, H_{Ar}), 7,05 (1, t, 1H, H_{Ar}), 6,98 (4, d, 1H, H_{Ar}), 6,84 (3, d, 1H, H_{Ar}), 6,73 (17a, d, 1H, H_{Ar}), 6,65 (2, d, 1H, $\text{C}=\text{CH}$), 6,46 (14a, d, 1H, $\text{C}=\text{CH}$), 5,35–5,12 (18&19&6, m, 6H, $\text{C}=\text{CH}$ & $\text{RCOO}-\text{CH}_2$), 3,98–3,80 (11a, m, 2H, $=\text{N}-\text{CH}$), 3,65–3,49 (15, m, 1H, $\text{CH}-\text{COO}-\text{R}$), 3,15–2,85 (22, m, 2H, CH_2), 2,82–2,64 (21, m, 2H, CH_2), 2,45–2,38 (20, m, 1H, CH), 1,85–1,47 (34&7&9&10&8a, m, 9H, CH_2), 1,23–1,07 (12&13, s, 6 H, s CH_3) ppm.

8.7.3. Spiropyran- (PSP-Nb) und Spirooxazinhaltige (PSPO-Nb) mesoporöse Allylsilicafilme

Für die oberflächeninitiierte Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (SI-ROMP) der lichtresponsiven Monomere SP-Nb und SPO-Nb an mesoporösem Allylsilica wird in separaten flachen Schlenkkolben jeder zu funktionalisierende Allylsilicafilm zunächst zusammen mit dem Schlenkgefäßreaktionsraum unter Verwendung einer Heißluftpistole unter Hochvakuum für 2 h getrocknet. Danach wird in drei Stickstoff-Hochvakuum-Zyklen das Gefäß unter Stickstoffatmosphäre gesetzt, damit mit der nacheinander folgenden Zugabe der im vorigen Kapitel 8.7.2. erwähnten Katalysator- und Monomerstammlösungen begonnen werden konnte. Die Polymerisation verläuft, wie in Kapitel 8.7.2. beschrieben. Nach dem Reaktionsabbruch (mit Ethylvinylether) und der Ausfällung der Lösungspolymere in Methanol werden die polymerfunktionalisierten mesoporösen Allylsilicafilme in Aceton 30 min bei Raumtemperatur extrahiert, um nicht kovalent gebundenes Monomer zu entfernen. Das Extraktionsverhalten der Filme wird in Kapitel 6.3.2. beschrieben.

9. Literaturverzeichnis

- [1] Y. Deng, J. Wei, Z. Sun, D. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 4054–4070.
- [2] G. J. Soler-Illia, O. Azzaroni, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1107–1150.
- [3] C. Sanchez, K. J. Shea, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 696–753.
- [4] N. Ehlert, P. P. Mueller, M. Stieve, T. Lenarz, P. Behrens, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 3847–3861.
- [5] P. Innocenzi, L. Malfatti, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 4198–4216.
- [6] C. Perego, R. Millini, *Chemical Society reviews* **2013**, 42, 3956–3976.
- [7] M. Shribak, *Sci Rep* **2015**, 5, 17340.
- [8] A. Calvo, M. C. Fuertes, B. Yameen, F. J. Williams, O. Azzaroni, G. J. A. A. Soler-Illia, *Langmuir* **2010**, 26, 5559–5567.
- [9] M. Tagliazucchi, M. O. de la Cruz, I. Szleifer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, 107, 5300–5305.
- [10] C. Han, X. Hou, H. Zhang, W. Guo, H. Li, L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 7644–7647.
- [11] E. N. Ervin, R. J. White, H. S. White, *Anal. Chem.* **2009**, 81, 533–537.
- [12] C. R. Martin, Z. S. Siwy, *Science* **2007**, 317, 331–332.
- [13] I. Vlassiuk, T. R. Kozel, Z. S. Siwy, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8211–8220.
- [14] C. J. Brinker, A. S. Y. Lu, H. Fan, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 579–585.
- [15] M. Tagliazucchi, Y. Rabin, I. Szleifer, *ACS Nano* **2013**, 7, 9085–9097.
- [16] A. Walcarius, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 4098–4140.
- [17] L. Silies, H. Didzoleit, C. Hess, B. Stühn, A. Andrieu-Brunsen, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 1971–1981.
- [18] B. Yameen, M. Ali, R. Neumann, W. Ensinger, W. Knoll, O. Azzaroni, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2070–2071.
- [19] A. Brunsen, C. Diaz, L. I. Pietrasanta, B. Yameen, M. Ceolin, G. J. Soler-Illia, O. Azzaroni, *Langmuir* **2012**, 28, 3583–3592.
- [20] A. E. Abelow, I. Zharov, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 21810–21818.
- [21] J. Elbert, F. Krohm, C. Rüttiger, S. Kienle, H. Didzoleit, B. N. Balzer, T. Hugel, B. Stühn, M. Gallej, A. Brunsen, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 1591–1601.
- [22] I. Z. Olga Schepelina, *Langmuir* **2007**, 23, 12704–12709.
- [23] G. Wang, A. K. Bohaty, I. Zharov, H. S. White, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 13553–13558.
- [24] X. Qian, K. Fuku, Y. Kuwahara, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *ChemSusChem* **2014**, 7, 1528–1536.
- [25] B. J. Melde, B. J. Johnson, P. T. Charles, *Sensors* **2008**, 8, 5202–5228.
- [26] K. K. Unger, R. Ditz, E. Machtejevas, R. Skudas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2300–2312.
- [27] M. Seino, W. Wang, J. E. Lofgreen, D. P. Puzzo, T. Manabe, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18082–18085.
- [28] P. Innocenzi, L. Malfatti, G. J. A. A. Soler-Illia, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 2501–2509.
- [29] F. Chi, L. Yan, B. Jiang, H. Lv, X. Yuan, *Opt. Lett.* **2012**, 37, 1406–1408.
- [30] J. Zeng, B. He, K. Lamb, R. De Marco, P. K. Shen, S. P. Jiang, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 4655–4657.

-
- [31] T. da Silveira, C. M. Awano, D. A. Donatti, F. S. de Vicente, D. R. Vollet, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2014**, *190*, 227–233.
- [32] F. Cagnol, D. Grosso, C. Sanchez, *Chem. Commun.* **2004**, *10*, 1742–1743.
- [33] M. Sharifi, R. Marschall, M. Wilhelm, D. Wallacher, M. Wark, *Langmuir* **2011**, *27*, 5516–5522.
- [34] M. C. Fuertes, F. J. López-Alcaraz, M. C. Marchi, H. E. Troiani, V. Luca, H. Míguez, G. J. A. A. Soler-Illia, *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 1247–1254.
- [35] M. C. Fuertes, S. Colodrero, G. Lozano, A. R. González-Elipe, D. Grosso, C. Boissière, C. Sánchez, G. J. d. A. A. Soler-Illia, H. Míguez, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3157–3163.
- [36] X. Li, J. C. Birnbaum, R. E. Williford, G. E. Fryxell, C. A. Coyle, G. C. Dunham, S. Baskaran, *Chem. Commun.* **2003**, *9*, 2054–2055.
- [37] W.-C. Chu, C.-X. Lin, S.-W. Kuo, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 61012–61021.
- [38] F. Krohm, H. Didzoleit, M. Schulze, C. Dietz, R. W. Stark, C. Hess, B. Stühn, A. Brunsen, *Langmuir* **2013**, *30*, 369–379.
- [39] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1147–1160.
- [40] O. P. Dimitriev, K. P. Grytsenko, P. M. Lytvyn, T. P. Doroshenko, J. L. Briks, A. I. Tolmachev, Y. L. Slominskii, M. A. Kudinova, S. Schrader, R. D. Schulze, J. Friedrich, *Thin Solid Films* **2013**, *539*, 127–133.
- [41] J. Hwang, N. Shoji, A. Endo, H. Daiguji, *Langmuir* **2014**, *30*, 15550–15559.
- [42] K. Flodström, H. Wennerström, V. Alfedsson, *Langmuir* **2004**, *20*, 680–688.
- [43] A. Calvo, P. C. Angelomé, V. M. Sánchez, D. A. Scherlis, F. J. Williams, G. J. d. A. A. Soler-Illia, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4661–4668.
- [44] J. Elbert, M. Gallei, C. Rüttger, A. Brunsen, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Rehahn, *Organometallics* **2014**, *32*, 5873–5878.
- [45] M. Tagliazucchi, O. Azzaroni, I. Szleifer, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 12404–12411.
- [46] B. Yameen, M. Ali, R. Neumann, W. Ensinger, W. Knoll, O. Azzaroni, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2788–2793.
- [47] A. Calvo, P. C. Angelomé, V. M. Sánchez, D. A. Scherlis, F. J. Williams, G. J. A. A. Soler-Illia, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4661–4668.
- [48] M. Kruk, *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 246–255.
- [49] R. C. Advincula, W. J. Brittain, K. C. Caster, J. Rühle, *Polymer Brushes*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**.
- [50] W. J. B. Rigoberto C. Advincula, Kenneth J. Caster, Jürgen Rühle, *Wiley VCH* **2004**.
- [51] K. Matyjaszewski, P. J. Miller, N. Shukla, B. Immaraporn, A. Gelman, B. B. Luokala, T. M. Siclovan, G. Kickelbick, T. Vallant, H. Hoffmann, T. Pakula, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8716–8724.
- [52] M. Baum, W. J. Brittain, *Macromolecules* **2002**, *35*, 610–615.
- [53] S. Turgman-Cohen, J. Genzer, *Macromolecules* **2010**, *43*, 9567–9577.
- [54] J. Genzer, *Macromolecules* **2006**, *39*, 7157–7169.
- [55] S. Turgman-Cohen, J. Genzer, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17567–17569.
- [56] E. D. Bain, K. Dawes, A. E. Özçam, X. Hu, C. B. Gorman, J. Šrogl, J. Genzer, *Macromolecules* **2012**, *45*, 3802–3815.
- [57] A. Andrieu-Brunsen, S. Micoureau, M. Tagliazucchi, I. Szleifer, O. Azzaroni, G. J. A. A. Soler-Illia, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 808–821.
-

-
- [58] S. Alberti, G. J. Soler-Illia, O. Azzaroni, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 6050–6075.
- [59] N. Y. Kim, N. L. Jeon, I. S. Choi, S. Takami, Y. Harada, K. R. Finnie, G. S. Girolami, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, P. E. Laibinis, *Macromolecules* **2000**, 33, 2793–2795.
- [60] N. L. Jeon, I. S. Choi, G. M. Whitesides, N. Y. Kim, P. E. Laibinis, Y. Harada, K. R. Finnie, G. S. Girolami, R. G. Nuzzo, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4201–4203.
- [61] K. Eder, E. Reichel, H. Schottenberger, C. G. Huber, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **2001**, 34, 4334–4341.
- [62] D. A. Doyle, J. M. Cabral, R. A. Pfuetzner, A. Kuo, J. M. Gulbis, S. L. Cohen, B. T. Chait, R. MacKinnon, *Science* **1998**, 280, 69–77.
- [63] M. Tagliazucchi, O. Peleg, M. Kroger, Y. Rabin, I. Szleifer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, 110, 3363–3368.
- [64] S. F. Buchsbaum, G. Nguyen, S. Howorka, Z. S. Siwy, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 9902–9905.
- [65] A. Calvo, B. Yameen, F. J. Williams, G. J. A. A. Soler-Illia, O. Azzaroni, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10866–10868.
- [66] M. M. Russew, S. Hecht, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3348–3360.
- [67] E. O. S. Kucharski, *Polimery* **2006**, 51, 555–560.
- [68] G. S. Hartley, R. J. W. L. Fèvre, *J. Chem. Soc.* **1939**, 531–535.
- [69] P. Zacharias, M. C. Gather, A. Kohnen, N. Rehmann, K. Meerholz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4038–4041.
- [70] G. G. M. Levitus, D. Neher, P. F. Aramendía, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 277, 118–124.
- [71] T. Niazov, B. Shlyahovsky, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6374–6375.
- [72] F. Krohm, J. Kind, R. Savka, M. A. Janßen, D. Herold, H. Plenio, C. M. Thiele, A. Andrieu-Brunsen, *J. Mat. Chem. C* **2016**.
- [73] V. Weiss, A. A. Friesem, V. A. Krongauz, *Opt. Lett.* **1993**, 18, 1089–1091.
- [74] R. Klajn, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 148–184.
- [75] S. Samanta, J. Locklin, *Langmuir* **2008**, 24, 9558–9565.
- [76] X. Liang, H. Nishioka, N. Takenaka, H. Asanuma, *ChemBioChem* **2008**, 9, 702–705.
- [77] Y. Z. Q. Yuan, T. Chen, D. Lu, Z. Zhao, X. Zhang, Z. Li, C.-H. Yan, W. Tan, *ACS Nano* **2012**, 6, 6337–6344.
- [78] L. H. Yee, T. Hanley, R. A. Evans, T. P. Davis, G. E. Ball, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 2851–2860.
- [79] J. Buback, P. Nuernberger, M. Kullmann, F. Langhojer, R. Schmidt, F. Wurthner, T. Brixner, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 3924–3935.
- [80] N. Verplanck, Y. Coffinier, V. Thomy, R. Boukherroub, *Nanoscale Research Letters* **2007**, 2, 577–596.
- [81] K. O. K. Sumaru, T. Takagi, T. Kanamori, T. Shinbo, *Langmuir* **2006**, 22, 4353–4356.
- [82] S. Sugiura, K. Sumaru, K. Ohi, K. Hiroki, T. Takagi, T. Kanamori, *Sensor. Actuat. A-Phys.* **2007**, 140, 176–184.
- [83] H. Alem, A.-S. Duwez, P. Lussis, P. Lipnik, A. M. Jonas, S. Demoustier-Champagne, *J. Membrane Sci.* **2008**, 308, 75–86.
- [84] S. Samanta, J. Locklin, *Langmuir* **2008**, 24, 9558–9565.
- [85] L. Hauser, A.-C. Knall, M. Roth, G. Trimmel, M. Edler, T. Griesser, W. Kern, *Monatsh. Chem.* **2012**, 143, 1551–1558.
-

-
- [86] S.-R. Keum, S.-M. Ahn, S.-J. Roh, S.-Y. Ma, *Dyes Pigments* **2010**, *86*, 74–80.
- [87] H. Schenderlein, PhD thesis, Technische Universität Darmstadt **2013**.
- [88] H. Schenderlein, A. Voss, R. W. Stark, M. Biesalski, *Langmuir* **2013**, *29*, 4525–4534.
- [89] E. Effer, H. Zinner, H. Schubert, in *Google Patents*, Vol. WO1995004086 A1, C08F 2/44, 20/12, G02B 1/04 ed. (Ed.: K. München), W. München, Germany, **1994**.
- [90] A. K. Bohaty, M. R. Newton, I. Zharov, *J. Porous Mater.* **2010**, *17*, 465–473.
- [91] M. Tomasulo, E. Deniz, T. Benelli, S. Sortino, F. i. M. Raymo, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3956–3961.
- [92] D. J. Babu, S. Yadav, T. Heinlein, G. Cherkashinin, J. J. Schneider, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 12028–12034.
- [93] E. C. Dengler, J. Liu, A. Kerwin, S. Torres, C. M. Olcott, B. N. Bowman, L. Armijo, K. Gentry, J. Wilkerson, J. Wallace, X. Jiang, E. C. Carnes, C. J. Brinker, E. D. Milligan, *Journal of Controlled Release* **2013**, *168*, 209–224.
- [94] A. Mehdi, C. Reye, R. Corriu, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 563–574.
- [95] N. Liu, R. A. Assink, B. Smarsly, C. J. Brinker, *Chem. Commun.* **2003**, 1146–1147.
- [96] C. B. L. Nicole, D. Grosso, A. Quach, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3598–3627.
- [97] B. Rånby, W. T. Yang, O. Tretinnikov, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **1999**, *151*, 301–305.
- [98] O. Prucker, C. A. Naumann, J. Rühe, W. Knoll, C. W. Frank, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8766–8770.
- [99] L. F. V. Ferreira, I. F. Machado, J. P. Silva, T. J. F. Branco, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2006**, *5*, 665–673.
- [100] G. Li, G. He, Y. Zheng, X. Wang, H. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *123*, 1951–1959.
- [101] G. Dormán, G. D. Prestwich, *Biochemistry-US* **1994**, *33*, 5661–5673.
- [102] K. Allmér, A. Hult, B. Rånby, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1988**, *26*, 2099–2111.
- [103] W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson, B. A. Montague, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2337–2340.
- [104] C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Kapitel 6. Living Ring-Opening Metathesis Polymerization*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2010**.
- [105] K. A. Ogawa, A. E. Goetz, A. J. Boydston, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1400–1403.
- [106] J.-L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161–176.
- [107] C. J. Schaverien, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2771–2773.
- [108] R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. Dimare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875–3886.
- [109] J. Louie, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2002**, *21*, 2153–2164.
- [110] J. C. Mol, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *213*, 39–45.
- [111] K. Grela, S. Harutyunyan, A. Michrowska, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4210–4212.
- [112] T. L. Choi, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1743–1746.
- [113] L. H. Peeck, R. D. Savka, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12845–12853.
-

-
- [114] M. Weck, J. J. Jackiw, R. R. Rossi, P. S. Weiss, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4088–4089.
- [115] T. Shinde, N. Žilková, V. Hanková, H. Balcar, *Catalysis Today* **2012**, *179*, 123–129.
- [116] J. Elbert, J. Mersini, N. Vilbrandt, C. Lederle, M. Kraska, M. Gallei, B. Stühn, H. Plenio, M. Rehahn, *Macromolecules* **2013**, *46*, 4255–4267.
- [117] J. Howell, J. D. Goddard, W. Tam, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 4562–4568.
- [118] M. F. Lerum, W. Chen, *Langmuir* **2011**, *27*, 5403–5409.
- [119] A. Technologies, *Efficient. Accurate. Flexible - Agilent Cary 60 UV-Vis Spectrophotometer* **2015**.
- [120] T. Satoh, K. Sumaru, T. Takagi, T. Kanamori, *Soft Matter* **2011**, *7*, 8030–8034.
- [121] V. S. Marevtsev, N. L. Zaichenko, *J. Photoch. Photobio. A* **1997**, *104*, 197–202.
- [122] M. Sakuragi, K. Aoki, T. Tamaki, K. Ichimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 74–79.
- [123] V. Lokshin, A. Samat, A. V. Metelitsa, *Russ. Chem. Rev.* **2002**, *71*.
- [124] L. Florea, A. McKeon, D. Diamond, F. Benito-Lopez, *Langmuir* **2013**, *29*, 2790–2797.
- [125] S. Wan, Y. Zheng, J. Shen, W. Yang, M. Yin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 19515–19519.
- [126] K. H. Fries, J. D. Driskell, G. R. Sheppard, J. Locklin, *Langmuir* **2011**, *27*, 12253–12260.
- [127] L. Florea, A. Hennart, D. Diamond, F. Benito-Lopez, *Sensors Actuat. B-Chem.* **2012**, *175*, 92–99.
- [128] S. Stitzel, R. Byrne, D. Diamond, *Journal of Materials Science* **2006**, *41*, 5841–5844.
- [129] J. Z. Y. Li, Y. Wang, F. Zhang, X. Song, *J. Photochem. and Photobiol. A* **1998**, *113*, 65–72.
- [130] H. Dürr, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3404–3418.
- [131] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930–933.
- [132] H.-J.-Butt, C. Brunero, M. Kappl, *Surf. Sci. Rep.* **2005**, *59*, 1–152.
- [133] Oxford Instruments, **2016**.
- [134] J. E. Sader, J. A. Sanelli, B. D. Adamson, J. P. Monty, X. Wei, S. A. Crawford, J. R. Friend, I. Marusic, P. Mulvaney, E. J. Bieske, *Rev. Sci. Instrum.* **2012**, *83*, 1–16.
- [135] C. T. Gibson, G. S. Watson, S. Myhra, *Scanning* **1997**, *19*, 564–581.
- [136] H.-J.-Butt, M. Kappl, *Surface and Interfacial Forces*, 1st ed., Wiley-VCH, **2010**.
- [137] B. V. Derjaguin, V. M. Muller, Y. P. Toporov, *J. Colloid. Interf. Sci.* **1975**, *53*, 314–326.
- [138] H. Hertz, *J. Reine Angew. Math.* **1881**, *92*, 156–171.
- [139] K. L. Johnson, K. Kendall, A. D. Roberts, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1971**, *324*, 301–313.
- [140] A. Voss, R. W. Stark, C. Dietz, *Macromolecules* **2014**, *47*, 5236–5245.
- [141] J. Tamayo, R. Garcí'a, *Applied Physics Letters* **1998**, *73*, 2926–2928.
- [142] A. Voss, C. Dietz, A. Stocker, R. W. Stark, *Nano Research* **2015**, *8*, 1987–1996.
- [143] J. S. Villarrubia, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **1997**, *102*, 425–455.
- [144] S. N. Magonov, D. H. Reneker, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1997**, *27*, 175–222.
- [145] L. J. A. Woollam Co., USA, http://www.jawoollam.com/tutorial_2.html, Stand 03.12.2015.
-

-
- [146] H. Fujiwara, *Kapitel 3., Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, **2007**.
- [147] A. GmbH, http://accurion.com/news/compendium/compendium_-_principles_of~5.pdf, Stand 31.10.2015.
- [148] H. Fujiwara, *Kapitel 4., Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, **2007**.
- [149] C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. B. Bruneau, C. Sanchez, *Langmuir* **2005**, *21*, 12362–12371.
- [150] D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys.* **1935**, *5*.
- [151] D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys.* **1935**, *24*.
- [152] J. E. Spanier, I. P. Herman, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 10437–10450.
- [153] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, 2nd ed., John Wiley & Sons, **2001**.
- [154] T. Kondo, H. Hoshi, K. Honda, Y. Einaga, A. Fujishima, T. Kawai, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11887–11892.
- [155] D. Fattakhova-Rohlfing, J. R. M. Wark, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1640–1647.
- [156] M. Etienne, A. Quach, D. Grosso, L. Nicole, C. Sanchez, A. Walcarius, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 844–856.
- [157] Z. Stojek, *Electroanalytical Methods*, Springer Berlin Heidelberg, **2010**.
- [158] M. Tagliazucchi, I. Szleifer, *Mater. Today* **2015**, *18*, 131–142.
- [159] M. Etienne, J. Cortot, A. Walcarius, *Electroanalysis* **2007**, *19*, 129–138.
- [160] A. Brunen, A. Calvo, F. J. Williams, G. J. Soler-Illia, O. Azzaroni, *Langmuir* **2011**, *27*, 4328–4333.
- [161] G. J. Soler-Illia, P. Innocenzi, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4478–4494.
- [162] S. L. Burkett, S. D. Sims, S. Mann, *Chem. Commun.* **1996**, 1367–1368.
- [163] D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.* **1996**, 1961–1962.
- [164] T. Suteewong, H. Sai, M. Bradbury, L. A. Estroff, S. M. Gruner, U. Wiesner, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3895–3905.
- [165] D. H. Taffa, M. Kathiresan, L. Walder, B. Seelandt, M. Wark, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2010**, *12*, 1473–1482.
- [166] T. G. Shin, D. Müter, J. Meissner, O. Paris, G. H. Findenegg, *Langmuir* **2011**, *27*, 5252–5263.
- [167] D. Müter, T. Shin, B. Demé, P. Fratzl, O. Paris, G. H. Findenegg, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1442–1446.
- [168] A. Calvo, M. Joselevich, G. J. A. A. Soler-Illia, F. J. Williams, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2009**, *121*, 67–72.
- [169] P. Innocenzi, *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, *316*, 309–319.
- [170] D. Grosso, F. Babonneau, G. J. d. A. A. Soler-Illia, P.-A. Albouy, H. Amenitsch, *Chem. Commun.* **2002**, 748–749.
- [171] R. Mutter, B. Stühn, *Colloid Polym. Sci.* **1995**, *273*, 653–660.
- [172] M. J. Higgins, J. E. Sader, S. P. Jarvis, *Biophys. J.* **2006**, *90*, 640–647.
- [173] H. Ueyama, Y. Sugawara, S. Morita, *Appl. Phys. A* **1998**, *66*, 295–297.
- [174] J. Groten, C. Bunte, J. Rühe, *Langmuir* **2012**, *28*, 15038–15046.
- [175] A. Brunen, J. Cui, M. Ceolin, A. del Campo, G. J. Soler-Illia, O. Azzaroni, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1422–1424.
- [176] G. S. Longo, M. O. de la Cruz, I. Szleifer, *Soft Matter* **2012**, *8*, 1344–1354.
- [177] N. Liu, R. A. Assink, C. J. Brinker, *Chem. Commun.* **2003**, 370–371.
- [178] X. Wang, Y. Tseng, J. Chan, S. Cheng, *J. Catal.* **2005**, *233*, 266–275.
-

-
- [179] A. Das, P. Theato, *Chem Rev* **2016**, *116*, 1434-1495.
- [180] N. J. K. Ock, J. Kim, S. Kim, K. Koh, *Synthetic Met.* **2001**, *117*, 131-133.
- [181] G. Mistlberger, M. Pawlak, E. Bakker, I. Klimant, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4172-4175.
- [182] T. Wu, G. Zou, J. Hu, S. Liu, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3788-3798.
- [183] S. Thalmann, BSc thesis, Technische Universität Darmstadt **2014**.
- [184] W. J. Cheong, Y. J. See, S. T. Park, G. W. Kang, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 1059-1062.
- [185] P. J. Launer, *Silicone Compounds Register and Review* **1987**, 100-103.
- [186] J. M. Galvin, G. B. Schuster, *Supramol. Sci.* **1998**, *5*, 89-100.
- [187] F. M. Raymo, S. Giordani, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4651-4652.
- [188] M. Moniruzzaman, C. J. Sabey, G. F. Fernando, *Polymer* **2007**, *48*, 255-263.
- [189] A. V. C. N. A. Voloshin, S. O. Bezuglyi, A. V. Metelitsa, E. N. Voloshina, and V. I. Minkin, *Russian Chemical Bulletin, International Edition* **2008**, *57*, 151-158.
- [190] J. Ratner, N. Kahana, A. Warshawsky, V. Krongauz, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 1307-1315.
- [191] M. Larkowska, M. Wuebbenhorst, S. Kucharski, *Int. J. of Polym. Sci.* **2011**, 1-6.
- [192] Z. Rappoport, *CRC Press / Taylor and Francis* **1984**.
- [193] F. Wilkinson, J. Hobley, M. Naftaly, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 1511-1517.
- [194] R. A. Evans, T. L. Hanley, M. A. Skidmore, T. P. Davis, G. K. Such, *ePublication@SCU* **2005**, 1-24.
- [195] C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 1-29.
- [196] A. V. Metelitsa, C. Coudret, J. C. Micheau, N. A. Voloshin, *RSC Advances* **2014**, *4*, 20974-20983.
- [197] R. Matsushima, M. Nishiyama, M. Doi, *J. Photochem. Photobiol. A* **2001**, *139*, 63-69.
- [198] G. Balasubramanian, J. Schulte, F. Müller-Plathe, M. C. Böhm, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *554*, 60-66.
- [199] A. V. Lyubimov, N. L. Zaichenko, V. S. Marevtsev, *J. Photoch. Photo. A* **1999**, *120*, 55-62.
- [200] N. Tamai, H. Masuhara, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 189-194.
- [201] A. K. Chibisov, H. Görner, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 5211-5216.
- [202] J. Biteau, F. Chaput, J.-P. Boilot, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9024-9031.
- [203] J. Kohl-Landgraf, M. Braun, C. Özçoban, D. P. N. Gonçalves, A. Heckel, J. Wachtveitl, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14070-14077.
- [204] G. Baillet, G. Giusti, R. Guglielmetti, *J. Photochem. Photobiol. A* **1993**, *70*, 157-161.
- [205] G. Baillet, M. Campredon, R. Guglielmetti, G. Giusti, C. Aubert, *J. Photochem. Photobiol. A* **1994**, *83*, 147-151.
- [206] X. Li, J. Li, Y. Wang, T. Matsuura, J. Meng, *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *161*, 201-213.
- [207] A. Radu, S. Scarmagnani, R. Byrne, C. Slater, K. Tong Lau, D. Diamond, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, *40*, 7238-7244.
- [208] J. Whelan, J. T. Wojtyk, E. Buncel, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3797-3799.
- [209] A. Kellmann, F. Tfibel, R. Dubest, P. Levoir, J. Aubard, E. Pottier, R. Guglielmetti, *J. Photochem. Photobiol. A* **1989**, *49*, 63-73.
-

-
- [210] B. Rånby, J. F. Rabek, J. Lucki, in *Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces*, Vol. 1 (Ed.: K. L. Mittal), Springer US, **1983**, pp. 283-292.
- [211] S. K. Wu, J. Lucki, J. F. Rabek, B. Rånby, *Polymer Photochemistry* **1982**, 2, 73–85.
- [212] K. Arai, Y. Shitara, T. Ohyama, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 11–14.
- [213] T. M. Cooper, V. Tondiglia, L. V. Natarajan, M. Shapiro, K. Obermeier, R. L. Crane, *Appl. Optics* **1993**, 32, 674–677.
- [214] Z. Tokarski, L. V. Natarajan, B. L. Epling, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 2063–2069.
- [215] J. C. Crano, R. J. Guglielmetti, *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds Vol. 2*, Springer US, **2002**.
- [216] R. Dubest, P. Levoir, J. J. Meyer, J. Aubard, G. Baillet, G. Giusti, R. Guglielmetti, *Review of Scientific Instruments* **1993**, 64, 1803–1808.
- [217] T. Satoh, K. Sumaru, T. Takagi, K. Takai, T. Kanamori, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2011**, 13, 7322–7329.
- [218] A. Radu, R. Byrne, N. Alhashimy, M. Fussaro, S. Scarmagnani, D. Diamond, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2009**, 206, 109–115.
- [219] S. Thalmann, BSc thesis, Technische Universität Darmstadt **2014**.
- [220] A. Savitzky, M. J. E. Golay, *Anal. Chem.* **1964**, 36, 1627–1639.
- [221] K. Kinashi, S. Nakamura, M. Imamura, K. Ishida, Y. Ueda, *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, 25, 462–466.
- [222] L. Raboin, M. Matheron, J. Biteau, T. Gacoin, J.-P. Boilot, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 3242–3248.
- [223] S. J. Bass, W. I. Nathan, R. M. Meighan, R. H. Cole, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 509–515.
- [224] J. Allouche, A. Le Beulze, J.-C. Dupin, J.-B. Ledeuil, S. Blanc, D. Gonbeau, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 9370–9378.
- [225] Y. Sheng, J. Leszczynski, A. A. Garcia, R. Rosario, D. Gust, J. Springer, *J. Phys. Chem. B.* **2004**, 108, 16233–16243.
- [226] A. A. García, S. Cherian, J. Park, D. Gust, F. Jahnke, R. Rosaria, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 6103–6107.
- [227] <http://www.surfchem.info/calculate/Debye/>, Stand 03.12.2015.
- [228] M. Manheller, PhD thesis, Technische Hochschule Aachen (Zentralbibliothek Jülich), **2012**.
- [229] X. Feng, PhD thesis, Universiteit Twente **2015**.
- [230] H. Xia, J. Li, G. Zou, Q. Zhang, C. Jia, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 10713–10719.
- [231] C. Stadtmüller, BSc thesis, Technische Universität Darmstadt **2013**.
- [232] LUMATEC GmbH, Linienstrasse 9-13, 82041 Deisenhofen, Deutschland, <http://www.lumatec.de/de/produkte/uv-lichtquelle-superlite-s04/>, Stand 04.12.2015.
-

10. Anhang

10.1. Symbol- & Zeichenverzeichnis

η	Viskosität
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante eines homogenen Mediums
ϵ_{eff}	Dielektrozitätskonstante des Kompositmaterials
a.u.	<i>absorption unit</i>
D	Debye
E	elektrochemisches Potential
eq	Äquivalent
j	Stromdichte
k_{therm}	Geschwindigkeitskonstante thermischer Rückschaltung
k_{UV}	Geschwindigkeitskonstante UV-Schaltung
k_{Vis}	Geschwindigkeitskonstante Vis-Rückschaltung
n	Brechungsindex
P	Leistungsdichte
p	Porosität
pH	$-\log_{10} a(H^+)$
pKs	Säurekonstante
Re	Reynoldszahl
R_f	Trennleistung
R_q	quadratischer Mittelwert der Rauigkeit
u	<i>unit</i>
α	Polarisierbarkeit
κ	Reziprokwert Debyelänge
μ	Dipolmoment
δ	Debyelänge

10.2. Abkürzungsverzeichnis

ACVA	4-Cyanovaleriansäure
AFM	Rasterkraftmikroskopie
AOI	<i>angle of incidence</i>
APTES	3-(Aminopropyl)triethoxysilan
BEMA	<i>Brüggeman effective medium approximation</i>
BPSi	Benzophenonsilica
BP-Silan	4-(3-Triethoxysilyl)propoxybenzophenon
CBMA	3-[[2-(Methacryloyloxy)ethyl]- dimethylammonio]propionat
CCD	<i>charge-coupled device</i>
CMC	<i>critical micelle concentration</i>
CNT	<i>carbon nanotube</i>
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
CV	Cyclovoltammetrie
DCM	Dichlormethan
Demin.	demineralisiert
DMAA	<i>N,N</i> -Dimethylacrylamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO-d6	deuteriertes Dimethylsulfoxid
DMT	Derjaguin-Müller-Toprov
DNA	Desoxyribonukleinsäure
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid
EI	<i>electron ionization</i>
EISA	<i>evaporation induced self-assembly</i>
<i>et al.</i>	und andere (lateinisch: <i>et alii</i> , <i>et aliae</i> oder <i>et alia</i>)
EtOH	Ethanol
FM-AFM	frequenzmodulierte Rasterkraftmikroskopie
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatographie
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HOBt	1-Hydroxybenzotriazol
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
I _p	Spitzenstrom

IR	Infrarot
ITO	<i>Indium tin oxide</i>
JKR	Johnson-Kendall-Roberts
KcsA	<i>potassium crystallographically-sited activation channel</i>
low k-Wert	niedrigere Dielektrizitätszahl als SiO ₂ , d.h. $\epsilon_r < 3,9$
LED	<i>light-emitting diode</i>
LUMO	<i>lowest occupied molecular orbital</i>
MAP	Macromolecular Chemistry and Paper Chemistry
MC	Merocyanin
METAC	2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid
MS	Massenspektrometrie
NH ₂ Si	Aminosilica
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
NPC	<i>nuclear pore complex</i>
OCM	Oligocarbonatmethacrylat
SI-ROMP	oberflächeninitiierte Ringöffnungsmetathese-Polymerisation
OLED	<i>organic light emitting diode</i>
PET	Polyethylenterephthalat
PMETAC	Poly[2-(methacryloyloxy)ethyl]- trimethylammoniumchlorid]
PMMA	Polymethylmethacrylat
PNiPAAm	Poly(<i>N</i> -isopropylacrylamid)
ppm	<i>parts per million</i>
PSD	positionssensitiver Detektor
PSP-Nb	Poly(6-(3',3'-dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'- indolin]-1'-yl)hexyl 2,4-divinylcyclopentanecarboxylat)
PSPO-Nb	Poly(6-(3,3-Dimethylspiro[indolin-2,3'-naphtho[2,1- b][1,4]oxazin]-1-yl)hexyl 2,4- divinylcyclopentanecarboxylat)
PSS	<i>photostationary state</i>
PVFc	Polyvinylferrocen
PVP	Polyvinylpyridin
RCMP	Ringschlussmetathese-Polymerisation
Ref	Referenz

ROMP	Ringöffnungsmetathese-Polymerisation
RT	Raumtemperatur
SAXS	<i>small-angle X-ray scattering</i>
Smp	Schmelzpunkt
S _N 2	Nucleophile Substitution zweiter Ordnung
SP-Nb	6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat
SPO-Nb	6-(3,3-Dimethylspiro[indolin-2,3'-naphtho[2,1-b][1,4]oxazin]-1-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TFAA	Trifluoressigsäureanhydrid
TU	Technische Universität
UATR	<i>ultra attenuated total reflectance</i>
ÜM	Übergangsmetall
UV	Ultraviolett
UVA	nahes UV
Vis	<i>visible</i>
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRR	Röntgenreflektometrie

10.3. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Darstellung (190 μm · 190 μm) der komplexen Architektur einer Zellhülle (Frustel) einer Kieselalge der Gattung <i>Arachnoidiscus</i> . ^[7] Das Bildmaterial aus dem Artikel ^[7] von Shribak <i>et al.</i> wurde mit einer <i>Creative Commons CC-BY</i> Lizenz publiziert und bedarf somit keiner Einholung von einer Nachdruckerlaubnis der Nature Publishing Group.....	1
Abbildung 2: Schematische Darstellung mesoporöser Materialien mit in den Mesoporen lokalisieren chemischen Funktionen. Die Abbildung wurde aus einer Veröffentlichung ^[2] von Azzaroni <i>et al.</i> in abgeänderter Form übernommen. Mit freundlicher Genehmigung der <i>Royal Society of Chemistry</i> wurde Schaubild 1 aus G. J. Soler-Illia, O. Azzaroni, <i>Chem. Soc. Rev.</i> 2011 , 40, 1107–1150 nachgedruckt.	3
Abbildung 3: Darstellung des a) EISA-Prozesses und b) die Ausbildung der Mesophase nach Brinker <i>et al</i> für CTAB , als Templat. ^[14] Die Reaktionsgleichungen zur Silicafilmbildung werden in Abbildung 86 gezeigt (Kapitel 8.4.). Mit freundlicher Genehmigung von <i>John Wiley and Sons Inc.</i> wurde Schaubild 1 aus C. J. Brinker, A. S. Y. Lu, H. Fan, <i>Adv. Mater.</i> 1999 , 11, 579–585 nachgedruckt.	5
Abbildung 4: Funktionalisierung über drei literaturbekannte Funktionalisierungswege für mesoporöse Materialien. Abbildung wurde in Anlehnung an eine von Soler-Illia <i>et al.</i> ^[2] erstellt. Mit freundlicher Genehmigung der <i>Royal Society of Chemistry</i> wurde Schaubild 3 aus G. J. Soler-Illia, O. Azzaroni, <i>Chem. Soc. Rev.</i> 2011 , 40, 1107–1150 nachgedruckt....	7
Abbildung 5: Vergleich der photochromen Systeme Spiropyran (SP), Spirooxazin (SPO), Dithienylethen und Azobenzol. Zusammengestellt aus ^[66-76]	12
Abbildung 6: Schematische Darstellung der photochromen Schaltung von a) Spirooxazin- und b) Spiropyranverbindungen in die korrespondierende Merocyaninform. Eine detailliertere Darstellung findet man in Abbildung 17.....	13
Abbildung 7: Konzept zur Variation der funktionellen Dichtevariation der Amino- bzw. Benzophenonfunktionen (unten). Dieses Schaubild wurde in Langmuir ^[38] publiziert. Copyright ACS.	17
Abbildung 8: Konzept zur Variation der Funktionsdichte von Poly(methacryloxyethyltrimethylammonium)chlorid.	18
Abbildung 9: Verdeutlichung der Charakterisierungsschritte an lichtresponsiven spiropyran- und spirooxazinhomopolymerhaltigen Silicamembranen. Das Schaubild zeigt die Membranen im Gleichgewicht vor UV-Belichtung (off) und nach UV-Belichtung und Verschiebung des Gleichgewichtes zu einem polaren Zustand (on), bei dem Spiroeinheiten (PSP-Nb oder PSPO-Nb) in die korrespondierenden Merocyanineinheiten übergehen (MC). ^[67]	20
Abbildung 10: Photochemische oberflächen-initiierte radikalischen Polymerisation von METAC an Benzophenon-funktionalisierten mesoporösen Silicafilmen (BPSi-Filme).	21
Abbildung 11: Reaktionsmechanismen der Photolyse bzw. UV-Aktivierung von Benzophenon in mesoporösem Silica. ^[99] Mit freundlicher Genehmigung der <i>Royal Society of Chemistry</i> wurde Schaubild 5 aus L. F. V. Ferreira, I. F. Machado, J. P. Silva, T. J. F. Branco, <i>Photochem. Photobiol. Sci.</i> 2006 , 5, 665–673 nachgedruckt.	22
Abbildung 12: Benzophenon initiiertes Polymerkettenwachstum. ^[102] Mit freundlicher Genehmigung der <i>Royal Society of Chemistry</i> wurde Schaubild 2 aus K. Allmér, A. Hult, B. Rånby, <i>J. Polym. Sci. Pol. Chem.</i> 1988 , 26, 2099–2111 nachgedruckt.	23
Abbildung 13: Beispiele für Katalysatoren, die in Ringöffnungsmetathese-Polymerisation ^[104, 111-113] Verwendung finden (Schrock & Grubbs Generation 1 bis 3).	24
Abbildung 14: Schema der in dieser Arbeit durchgeführten oberflächen-initiierten ROMP (SI-ROMP) von SP-Nb mithilfe des <i>N</i> -Grubbs-Hoveyda-Typ-Katalysators ^[113] von Dr. Roman Savka (AK Plenio / TU Darmstadt).	26

Abbildung 15: Chauvin-Mechanismus der Ringöffnungsmethatase-Polymerisation.....	27
Abbildung 16: Aufbau des Cary 60 UV/Vis-Spektrometers (Agilent) ^[119] mit Lichtleiter der LUMATEC-Lampe für kinetische Untersuchungen der Schaltung spiropyran- / spirooxazinhaltiger Filme und Lösungen. Mit freundlicher Genehmigung der Agilent Technologies Deutschland GmbH wurde auf Seite 5 der Broschüre <i>Efficient. Accurate. Flexible - Agilent Cary 60 UV-Vis Spectrophotometer 2015</i> (Link: http://www.agilent.com/cs/library/brochures/5990-7789EN_Cary_60_UV-Vis_Brochure.pdf) nachgedruckt.	29
Abbildung 17: Chemische Strukturen und Isomerisierungsreaktionen von Spiropyranen und Spirooxazinen (UV-, thermische und pH-Schaltung) unter Angabe der jeweiligen absorbierten Wellenlängen. ^[74, 120]	30
Abbildung 18: Schema des typischen Verlaufs einer chemischen Reaktion nach einer Kinetik erster Ordnung für die reversible Umwandlung eines Spiropyrans (gelb) in seine Merocyaninform (magenta). Die schwarze Linie trennt UV-Belichtung (links) von thermischer Rückschaltung (rechts) (k_{therm}). Die Abbildung wurde aus Quelle ^[130] entnommen und inhaltlich angepasst. E_A entspricht der Extinktion Spiroform Spiropyran und E_B entspricht der Extinktion der Merocyaninform. Mit freundlicher Genehmigung von John Wiley & Sons Inc. wurde Schaubild 6 aus H. Dürr, <i>Angew. Chem.</i> 2004 , 116, 3404–3418 nachgedruckt.	34
Abbildung 19: Schematischer Aufbau des hier verwendeten Rasterkraftmikroskops. Für Messungen in flüssigen Medien wurde ein spezieller Cantileveraufsatz mit einer flexiblen wasserdichten Kappe verwendet, unter der sich der Cantilever in Flüssigkeit bewegen konnte.	36
Abbildung 20: Darstellung einer typischen Van-der-Waals-Kraft-Abstandskurve und der Pauli-Repulsion mit ihren Teilbereichen.....	40
Abbildung 21: Überlagerung von Licht zu a) linear, b) zirkular und c) elliptisch polarisiertem Licht in Anlehnung an John A. Woollam Co., Inc.. ^[145] Mit freundlicher Genehmigung von J. A. Woollam Company wurde das Schaubild (Link: http://www.jawoollam.com/tutorial_2.html) nachgedruckt.	45
Abbildung 22: Reflexion und Transmission von Licht an mehreren Schichten. ^[145] Mit freundlicher Genehmigung von J. A. Woollam Company wurde das Schaubild (Link: http://www.jawoollam.com/tutorial_2.html) nachgedruckt.	46
Abbildung 23: Aufbau eines Nulling-Ellipsometers und Beschreibung der Polarisationszustände während der Nulling-Ellipsometrie. ^[147-148]	47
Abbildung 24: Aufbau eines Potentiostaten für Cyclovoltammetrie gekoppelt an die von uns verwendete Messzelle zur Untersuchung der ionischen Permselectivität von mesoporösem Silicafilmen.....	53
Abbildung 25: Einfaches Cyclovoltammogramm, das aus einer Ein-Elektronentransfer-Redoxreaktion resultiert.	53
Abbildung 26: pH-Schaltung der ionischen Permselectivität von $[Fe^{+III/+II}(CN)_6]^{3-/4-}$ - und $[Ru^{+III/+II}(NH_3)_6]^{3+/2+}$ -Testmolekülen bei $pH < 3$ und $pH > 4,5$. ^[38, 57] Die Pfeile verdeutlichen die resultierende Permselectivität des mesoporösen Films für $[Fe^{+III/+II}(CN)_6]^{3-/4-}$ - und $[Ru^{+III/+II}(NH_3)_6]^{3+/2+}$ bei den aufgeführten pH-Werten.	56
Abbildung 27: Darstellung cyclovoltammetrischer Messungen an unfunktionalisierten mesoporösen Silicafilmen mit $[Fe^{+III/+II}(CN)_6]^{3-/4-}$ (Graphen mit gestrichelter Linie) und $[Ru^{+III/+II}(NH_3)_6]^{3+/2+}$ (Graphen mit durchgezogener Linie) bei $pH \leq 3$ (rot) und $pH \geq 8$ (blau).	57
Abbildung 28: Herstellung der Sol-Gel-Lösungen für mesoporöse Aminosilica- und Benzophenonsilicafilme.	59
Abbildung 29: a) UATR-IR-Spektren von unfunktionalisiertem mesoporösen Silica, 20 mol% APTES (NH ₂ Si), und 20 mol% BP-Silan (BPSi). Die Spektren sind auf die asymmetrische Si-O-Si Schwingungsbande bei 1047 cm ⁻¹ normiert, wobei die wichtigsten Signale	

Schaubild hervorgehoben werden. b) Zoom-in 10-25 mol%iger BPSi-Filme und c) 10-25 mol%iger NH ₂ Si-Filme im Vergleich zu einem unfunktionalisierten mesoporösen calcinierten SiO _x -Film. Die UATR-IR-Spektren wurden auf die asymmetrische Si–O–Si Schwingungsbande bei ~ 1080 cm ⁻¹ normiert. Diese Abbildung wurde in Langmuir ^[38] publiziert. Copyright ACS.	61
Abbildung 30: Anbindung von Trifluoracetylgruppen an reaktive Aminogruppen, zur Markierung dieser für XPS-Untersuchungen.....	62
Abbildung 31: XPS-Messung der mesoporösen Aminosilicafilme (10 mol%-25 mol%) nach Anbindung von Trifluoracetylresten an reaktive Aminogruppen (volle Datenpunkte) mit zugehörigen linearen Anpassungen (leere Punkte). Die XPS-Messung von Dipl.-Ing. Karl Kopp (Prof. Dr. Christian Hess / TU Darmstadt) durchgeführt. Die korrespondierenden Messdaten werden im Anhang (Kapitel 10.5.) in Tabelle 20 tabellarisch gezeigt. Diese Abbildung wurde in Langmuir ^[38] publiziert. Copyright ACS.	63
Abbildung 32: TEM-Aufnahmen von Aminosilica- (a) 10 mol%, b) 15 mol%, c) 20 mol% und d) 25 mol%) und Benzophenonsilicafilmen (e) 10 mol% f) 15 mol% g) 20 mol%) bis h) 25 mol%) mit zugehörigen Porositätswerten, die über die Bruggeman-Näherung aus den Brechungsindizes von ellipsometrischen Untersuchungen stammen. Die ellipsometrisch ermittelten Brechungsindizes zu den erhaltenen Porositätswerten befinden sich in Tabelle 18 (Kapitel 10.5.). Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen (TEM) wurden von Ulrike Kunz (Forschungsgruppe für Physikalische Metallkunde/ Fachbereich für Materialwissenschaften/ Prof. Dr.-Ing. Karsten Durst und Prof. Dr.-Ing. Clemens Müller/ TU Darmstadt) durchgeführt. Diese Abbildung wurde in Langmuir ^[38] publiziert. Copyright ACS.....	65
Abbildung 33: Gerichtete Reflektivität von a) NH ₂ Si-Filmen (10 mol%–25 mol%) und b) BPSi-Filmen (10 mol%–25 mol%) c) zeigt die Intensität der Bragg-Reflektion und d) die Bragg-Peak-Position für beide Serien. Röntgenreflektometriemessungen (XRR) wurden von Haiko Didzoleit (Prof. Dr. Bernd Stühn / Festkörperphysik / TU Darmstadt) durchgeführt. Diese Daten wurden in Langmuir ^[38] publiziert. Copyright ACS.	66
Abbildung 34: FM-AFM Topographie (300 x 300 nm ²) von mesoporösen Silicafilmen. (a) mesoporöses Silica (verwendetes Templat Pluronic F127 [®]). Rauigkeit (RMS): R _q = 240 pm. (b) mesoporöses BPSi. R _q = 300 pm. (c) mesoporöses NH ₂ Si. R _q = 220 pm. Die AFM-Messungen wurden in Kooperation mit Dr. Christian Dietz (Prof. Dr. Robert Stark / TU Darmstadt) durchgeführt. Diese Daten wurden in Langmuir ^[38] publiziert. Copyright ACS.	70
Abbildung 35: AFM-Topographie eines mesoporösen Aminosilicafilms (20 mol%) mit einem FM-AFM gemessen. Bildgröße: (100 x 100) nm ² . Die AFM-Messungen wurden in Kooperation mit Dr. Christian Dietz (Prof. Dr. Robert Stark / TU Darmstadt) durchgeführt. Diese Daten wurden in Langmuir ^[38] publiziert. Copyright ACS.	71
Abbildung 36: Statische Kontaktwinkelmessungen an mesoporösen BPSi- (10–25 mol%) und NH ₂ Si-Filmen (10–25 mol%) mit Wassertropfen eines Volumens von 4 µL. Die Mittelwerte und Fehler werden aus jeweils 5 Messpunkten pro Substrat ermittelt. Diese Daten wurden in Langmuir ^[38] publiziert. Copyright ACS.	72
Abbildung 37: a) und b) zeigen die maximale Stromdichte, die aus den jeweiligen Cyclovoltammogrammen ermittelt wurde. Hierbei wurden bei a) BPSi und b) NH ₂ Si jeweils die Redox-Testmoleküle [Ru ^{+III/+II} (NH ₃) ₆] ^{3+/2+} bei pH < 3 und pH > 8, als auch [Fe ^{+III/+II} (CN) ₆] ^{3-/4-} bei selbigen pH-Werten dargestellt. Diese Daten wurden in Langmuir ^[38] publiziert. Copyright ACS.	73
Abbildung 38: Cyclovoltammogramme von mesoporösen BPSi-Filmen mit dem Redox-Testmolekül [Ru ^{+III/+II} (NH ₃) ₆] ^{3+/2+} bei pH ≤ 3 a) und pH ≥ 8 b) und dem Redox-Testmolekül [Fe ^{+III/+II} (CN) ₆] ^{3-/4-} bei pH ≤ 3 c) und pH ≥ 8 d). Die BPSi-Filme sind für den BP-Silan-Stoffmengenanteil 10 mol% in schwarz, 15 mol% in rot, 20 mol% in grün	

und für 25 mol% in blau dargestellt. Diese Daten wurden in Langmuir ^[38] publiziert. Copyright ACS.	75
Abbildung 39: Cyclovoltammogramme von mesoporösen NH ₂ Si-Filmen mit dem Redoxtestmolekül [Ru ^{+III/+II} (NH ₃) ₆] ^{3+/2+} bei pH≤3 a) und pH≥8 b) und dem Redoxtestmolekül [Fe ^{+III/+II} (CN) ₆] ^{3-/4-} bei pH≥8 c). Die NH ₂ Si-Filme sind für das APTES-Stoffmengenanteil 10 mol% in schwarz, 15 mol% in rot, 20 mol% in grün und für 25 mol% in blau dargestellt. Diese Daten wurden in Langmuir ^[38] publiziert. Copyright ACS.	76
Abbildung 40: pH-abhängige UATR-IR-Spektren von NH ₂ Si-Filme (10–25 mol%) bei a) pH = 2 und b) pH = 10 mit Zoom-in für den Bereich 1600–1500 cm ⁻¹ , um die Entwicklung der NH-Bande bei 1542 cm ⁻¹ nachzuverfolgen (NH ₂ Si 10 mol% schwarz, 15 mol% rot, 20 mol% grün, 25 mol% blau). Die UATR-IR-Spektren wurden auf die asymmetrische Si–O–Si Schwingungsbande bei ~ 1080 cm ⁻¹ normiert.	78
Abbildung 41: Auftragung der Absorptionsintensität der NH-Schwingungsbande bei 1542 cm ⁻¹ für die NH ₂ Si-Filme (10–25 mol%) für pH-Werte=2 bis 10.	79
Abbildung 42: Schematische Abbildung einer Aminosilica-Mesopore mit Benzhydrolfunktion nach Photopolymerisation (λ=365 nm) von 2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchloride (METAC) zu PMETAC (gelbe Polymerkette).	82
Abbildung 43: UATR-IR-Spektren von a) mesoporösem Aminosilica- und b) mesoporösem Benzophenonsilicafilm bei 0 und 8 min Photopolymerisationszeit von METAC. Die UATR-IR-Spektren wurden auf die asymmetrische Si–O–Si Schwingungsbande bei ~1080 cm ⁻¹ normiert.	83
Abbildung 44: a) Polymermenge in Abhängigkeit der Dichte reaktiver Benzophenongruppen und der Polymerisationszeit aus UATR-IR-Spektren entnommen b) Exemplarische UATR-IR-Spektren in Abhängigkeit von der BPSi-Precursor-Konzentration für 8 min Polymerisationszeit c) Beispielhafte UATR-IR-Spektren in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit für 15 mol% BPSi. Die UATR-IR-Spektren wurden auf die asymmetrische Si–O–Si Schwingungsbande bei ~ 1080 cm ⁻¹ normiert.	84
Abbildung 45: a) Polymermenge in Abhängigkeit der Dichte reaktiver Aminogruppen und der Polymerisationszeit aus UATR-IR-Spektren entnommen b) Exemplarische UATR-IR-Spektren in Abhängigkeit von der APTES-Konzentration für 8 min Polymerisationszeit c) Beispielhafte UATR-IR-Spektren in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit für 15 mol% NH ₂ Si. Die UATR-IR-Spektren wurden auf die asymmetrische Si–O–Si Schwingungsbande bei ~ 1080 cm ⁻¹ normiert.	87
Abbildung 46: TEM-Aufnahmen von a) unfunktionalisiertem mesoporösem 10 mol% NH ₂ Si-Film b) von mesoporösem 10 mol% NH ₂ Si nach 2 min Polymerisation von METAC. Die TEM-Messungen wurden von Ulrike Kunz (Forschungsgruppe für Physikalische Metallkunde/ Fachbereich für Materialwissenschaften/ Prof. Dr.-Ing. Karsten Durst und Prof. Dr.-Ing. Clemens Müller/ TU Darmstadt) durchgeführt.	88
Abbildung 47: Aufbau der Messung von Kraft-Abstandskurven in Lösung an PMETAC-funktionalisierten mesoporösen NH ₂ Si- und BPSi-Filmen.	90
Abbildung 48: Vergleich des Elastizitätsmoduls ermittelt aus Kraftabstandskurven von Aminosilicafilmen mit verschiedenem PMETAC-Gehalt (Kapitel 8.2.7.). Zugehörige Einzelmessungen werden exemplarisch in Abbildung 126 und 128 dargestellt (Kapitel 10.5.).	91
Abbildung 49: Mesoporenzugänglichkeit untersucht durch Cyclovoltammetrie an cokondensierten mesoporösen BPSi-Filmen mit 15 mol% Benzophenoninitiator bei einer Scangeschwindigkeit von 200 mV/s. a) Mesoporenzugänglichkeit in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit für BPSi-Filme (Testmolekül: [Fe ^{+III/+II} (CN) ₆] ^{3-/4-} , pH ≤ 3) b) Mesoporenzugänglichkeit in Abhängigkeit von Polymerisationszeit für BPSi-Filme (Testmolekül: [Ru ^{+III/+II} (NH ₃) ₆] ^{3+/2+} , pH ≥ 8). Die	

Auswahl dieser Daten zeigt unter den vorgenommenen Messungen am besten die diskutierten Trends.....	93
Abbildung 50: Cyclovoltammetrische Untersuchungen bei einer Scangeschwindigkeit von 200 mVs ⁻¹ zu ionischer Permselectivität in von [Ru ^{+III/+II} (NH ₃) ₆] ^{3+/2+} in mesoporösem NH ₂ Si bei pH ≥ 8 a) bis d) und BPSi bei pH ≤ 3 e) bis h) in Abhängigkeit von Pfropfdichte und Polymerisationszeit von METAC.....	95
Abbildung 51: Schematische Darstellung der Herstellung mesoporöser Allylsilicafilme.	100
Abbildung 52: a) UATR-FTIR-Spektroskopie mesoporöser Allylsilicafilme (20 mol% Allyltriethoxysilan). Schwarzer Graph entspricht dem IR-Spektrum von mesoporösem Allylsilica (20 mol%). Grauer Graph entspricht unfunktionalisiertem kalziniertem mesoporösem Silica. Die UATR-IR-Spektren wurden auf die asymmetrische Si–O–Si Schwingungsbande bei ~1080 cm ⁻¹ normiert. b) Bild aus Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eines mit Allyltriethoxysilan (20 mol%) funktionalisierten mesoporösen Silicafilms. Porositätswert wurde über Bruggemann-Näherung aus Ellipsoidmetriedaten (Brechungsindex n=1,347, RMSE=0,945) berechnet. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C ^[72] publiziert. Copyright RSC.	101
Abbildung 53: Cyclovoltammetrische Untersuchungen zu ionischer Permselectivität mesoporöser Allylsilicafilme. ITO-Referenzmessung (Fe: grau; Ru: dunkelgrau), 20 mol% Allylsilica (pH ≤ 3: blau, pH ≥ 8: türkisblau). [Ru ^{+III/+II} (NH ₃) ₆] ^{3+/2+} -Messbereich (orange) und [Fe ^{+III/+II} (CN) ₆] ^{3-/4-} -Messbereich (rot) wurden durch farbige Linien über Cyclovoltammogrammen markiert. ITO-Messung wurde bei pH ≤ 3 durchgeführt.	102
Abbildung 54: Darstellung der Randles-Ševčík-Auftragung für 20 mol% Allylsilica a) [Fe ^{+III/+II} (CN) ₆] ^{3-/4-} pH ≤ 3 b) [Ru ^{+III/+II} (NH ₃) ₆] ^{3+/2+} pH ≥ 8.	103
Abbildung 55: Schema zur Veranschaulichung der CO ₂ -Plasmabehandlung von mesoporösen Allylsilicafilmen.	104
Abbildung 56: Synthesestrategien mit Ausbeuten für das Spiropyran- (SP-Nb/(18)) und das Spirooxazinnorbornenmonomer (SPO-Nb/(21)). Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C ^[72] publiziert. Copyright RSC.	106
Abbildung 57: UV/Vis-Absorptionsspektren des a) Spiropyran- (18) (SP-Nb) bzw. des b) Spirooxazinmonomers (21) (SPO-Nb) (b). Die y-Achsen in a) und b) sind unterschiedlich skaliert. Die Konzentration beider Monomere beträgt 0,285 mM in DMF. Die genauen Belichtungsbedingungen sind in Kapitel 8.2.3. und Kapitel 8.2.4. zusammengefasst. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C ^[72] publiziert. Copyright RSC.	108
Abbildung 58: Zusammenfassung photochromer, acidochromer und thermochromer Reaktionen von Spiropyranen und Spirooxazinen auf Basis von Arbeiten von Klajn <i>et al.</i> ^[74] und Larkowska <i>et al.</i> ^[191] . Die pK _s -Werte wurden aus der Literatur entnommen. ^[192] Absorptionsmaxima der Merocyanin- und Spirospezies stammen aus eigenen UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen (Abbildung 57). Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C ^[72] publiziert. Copyright RSC.	111
Abbildung 59: UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen zur Schaltkinetik von SP-Nb (18) (magentafarben) und SPO-Nb (21) (blau). Daten zur kinetischen Betrachtung der a) durch UV-Belichtung induzierten Bildung (<i>k</i> _{UV}) der Merocyaninform, b) Daten zur induzierten Rückschaltung (<i>k</i> _{Vis}) in die Spiroform mit sichtbarem (Vis) Licht aus der Merocyaninform in die Spiroform c) Daten zur thermischen Rückschaltung (<i>k</i> _{therm}) von SP-Nb (18) d) Kinetik der thermischen Rückschaltung (<i>k</i> _{therm}) von Merocyaninform zu SPO-Nb (18). Die Regressionskurven zu den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in rot und schwarz über die entsprechenden Messdaten gelegt. Die Originaldaten befinden sich exemplarisch in Abbildung 66. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C ^[72] publiziert. Copyright RSC.	112
Abbildung 60: Ringöffnungsmetathese-Polymerisation des Spiropyran- (SP-Nb, 18) und des Spirooxazinmonomers (SPO-Nb, 21) in DCM.....	116

- Abbildung 61 : UV/Vis-Absorptionsspektren des Spiropyran- (**23**) bzw. des Spirooxazinpolymer (**24**) in DMF. Die y-Achsen in a) und b) sind unterschiedlich skaliert. [PSP-Nb]=8,8 μ M und [PSPO-Nb]=18,2 μ M in DMF eingesetzt. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.119
- Abbildung 62: Schaltverhalten von SP-Nb (**18**), PSP-Nb (**23**), SPO-Nb (**21**) und PSPO-Nb (**24**) a) zeitabhängige Absorption bei $\lambda_{SP-/PSP-Nb}$ = 568 nm und $\lambda_{SPO-/PSPO-Nb}$ = 608 nm unter Schaltung der geschlossenen Spiropyran-/Spirooxazinform in die korrespondierende offene Merocyaninform unter UV-Belichtung (k_{UV}) b) thermischen Rückschaltung (k_{therm}) der Merocyaninformen von SP-Nb (**18**), PSP-Nb (**23**), SPO-Nb (**21**) und PSPO-Nb (**24**) c) Rückschaltung der Merocyaninform durch Belichtung mit sichtbarem Licht (Kapitel 8.2.3.) des SP-Nb (**18**) und von PSP-Nb (**23**) in DMF d) Zoom-in zur Veranschaulichung der thermischen Rückschaltung der Merocyaninform von PSPO-Nb (**24**) und SPO-Nb (**21**) (Alle zugehörigen Fitkurven erster Ordnung sind als durchgehende Linie mit abgebildet (Spirooxazin: schwarz/Spiropyran: rot). Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.120
- Abbildung 63: UV-Schaltung (k_{UV}) (blau hinterlegt) gefolgt von visueller Rückschaltung (k_{vis}) (gelb hinterlegt) bei einer Wellenlänge von 568 nm für PSP-Nb (**23**) in DMF gefolgt von der Einstellung des thermischen Gleichgewichtszustand in DMF bei Raumtemperatur. Zoom verdeutlicht die geringe Zunahme bei thermischer Relaxation des PSP-Nb-Systems (**23**) in DMF. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.124
- Abbildung 64: a) ¹H-NMR-Spektren von einer SP-Nb (**18**) Lösung in DMF-d₇ vor (rot) und während UV-Belichtung (blau). Während der Belichtung vermindern sich die Resonanzintensitäten beider Methylgruppen der Spiroform (rot markiert in Molekularstruktur SP-Nb (**18**)), während die Intensitäten beider Methylgruppen von MC_{SP-Nb} (magentafarben in Resonanzstruktur) zunehmen. b) ¹H-NMR-Spektrum von PSP-Nb (**23**) in DMF-d₇ bei 280 K vor (rot) und während UV-Belichtung (blau), mit gekennzeichneten Signalen der Methylgruppe in Spiroform (PSP-Nb (**23**)) und in Merocyaninform (MC_{PSP}). c) Molare Anteile von MC_{SP-Nb} und MC_{PSP-Nb} in DMF-d₇ bei 300 K während UV-Belichtung und d) thermisch (k_{therm}) und mit Vis-Belichtung (λ =520 nm) induzierte Rückschaltung (k_{vis}) von MC_{SP-Nb} bei 300 K. Die NMR-Messungen wurden freundlicherweise von Jonas Kind (AG Thiele, TU Darmstadt) durchgeführt und ausgewertet. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.128
- Abbildung 65: ¹H-NMR-Spektren von SPO-Nb (**21**) Lösungen in DMF-d₇ gemessen bei 240 K vorher (rot) und während Belichtung (blau) mit UV-Licht (λ = 365 nm). a) Aliphatische Region mit starker Signalüberlappung von zwei Methylgruppenresonanzen von SPO-Nb (**21**) und Resonanzen der N-gebundenen Seitenkette. b) Aromatische Region mit gut separierten Signalen für SPO-Nb (**21**) und MC_{SPO-Nb} c) ¹H-NMR-Spektren von PSPO-Nb (**24**) in DMF-d₇ bei 240 K während Belichtung mit UV-Licht mit hervorgehobenen Signalen von SPO-Nb (**21**) (rot) und MC_{SPO-Nb} (blau). d) Molare Anteile von MC_{SPO-Nb} bei verschiedenen Temperaturen abgeschätzt durch Integrale der entsprechenden Resonanzen in Serie von ¹H-NMR-Spektren. e) Molarer Anteil von MC_{SPO-Nb} bei 280 K. Die NMR-Messungen wurden freundlicherweise von Jonas Kind (AG Thiele, TU Darmstadt) durchgeführt und ausgewertet. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.130
- Abbildung 66: Mehrfache Schaltzyklen durch abwechselnde UV- und Vis-Belichtung unter Umgebungsbedingungen (O₂-Anwesenheit) von a) SPO-Nb (**21**) (0,285 mM), b) SP-Nb (**18**) (0,285 mM), c) PSPO-Nb (**24**) (1,82 μ M), d) PSP-Nb (**23**) (0,88 μ M) gelöst in DMF und f) PSP-Nb (**23**) funktionalisierten mesoporösen Allylsilicafilmen ohne und h) mit Plasmabehandlung, als auch für e) PSPO-Nb (**24**) funktionalisierte Allylsilicafilme ohne und g) mit Plasmabehandlung. Die Gesamtbelichtungszeiten und die Belichtungsenergien

werden in Tabelle 9 zusammengefasst. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C ^[72] publiziert. Copyright RSC.	133
Abbildung 67: Die drei gesteteten Polymerisationsstrategien für spiropyran- bzw. spirooxazinpolymerhaltige mesoporöse Silicafilme mit möglichst hoher Funktionsdichte.	141
Abbildung 68: Koordination des <i>N</i> -Grubbs-Hoveyda-Typ-Katalysators (22) ^[113] an mesoporöses Allylsilica (20 mol% Allyltriethoxysilan).....	142
Abbildung 69: Ellipsometrische Untersuchungen vor und nach Katalysatoroordination an mesoporösen Allylsilicafilm (20 mol%). Dieselben Stellen im Messpunkt-Schema wurden vor und nach der Initiatoranbindung gemessen.....	143
Abbildung 70: Schematische Darstellung der SI-ROMP von SP-Nb (18) und SPO-Nb (21) an mesoporösen Katalysator (22) funktionalisierten Allylsilicafilmen (20 mol%) und photographische Aufnahme der PSP-Nb- (23) und PSPO-Nb-haltigen (24) resultierenden lichtresponsiven mesoporösen Allylsilicafilme unter Umgebungsbedingungen.....	144
Abbildung 71: UATR-IR-Spektroskopie an 20 % Allylsilica (schwarz) und a) PSP-Nb (23) an plasmabehandeltem Allylsilicafilm (magenta) b) PSPO-Nb (24) an plasmabehandeltem Allylsilicafilm (blau) und dem reinen korrespondierenden Homopolymer PSP-Nb (23) (rosa) a) PSPO-Nb (24) b) (türkis). Die UATR-IR-Spektren wurden auf die asymmetrische Si–O–Si Schwingungsbande bei ~1080 cm ⁻¹ normiert. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C ^[72] publiziert. Copyright RSC.	145
Abbildung 72: Vergleich spirooxazinpolymerhaltiger (PSPO-Nb) (24) mesoporöser Allylsilicafilme vor und nach CO ₂ -Plasmabehandlung. Die mesoporösen Filme vor Plasmabehandlung enthalten kein Polymer. Nur Filme nach Plasmabehandlung wurden auch PSPO-Nb (24) funktionalisiert. Profilometerdaten zu a) PSPO-Nb-haltigem Allylsilicafilm und b) PSPO-Nb-haltigem plasmabehandelten Allylsilicafilm. c) AFM-Topographien des PSPO-Nb-haltigen Allylsilicafilms und des d) PSPO-Nb-haltigen Allylsilicafilms gemessen von Dr. Christian Dietz (AG Stark/TU Darmstadt) nach CO ₂ -Plasmabehandlung nach Babu <i>et al.</i> ^[92] e) Bekräftigend werden Ellipsometriemessdaten des e) PSPO-Nb-haltigen Allylsilicafilms und des f) PSPO-Nb-haltigen Allylsilicafilms mit Plasmabehandlung. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C ^[72] publiziert. Copyright RSC.	147
Abbildung 73: Phasenbilder aus Rasterkraftmikroskopie eines b) plasmabehandelter und a) -unbehandelter spirooxazinpolymerhaltiger (24) mesoporöser Allylsilicafilme. Die AFM-Messungen wurden von Dr. Christian Dietz (AG Stark/TU Darmstadt) durchgeführt. ..	149
Abbildung 74: UV/Vis-spektroskopische Untersuchung zu Extraktionsverhalten a) spiropyran- und b) spirooxazinpolymerhaltiger mesoporöser Allylsilicafilme	150
Abbildung 75: UV/Vis-Absorptionsspektren spiropyran- (PSP-Nb , 23) und spirooxazinhaltiger (PSPO-Nb , 24) mesoporöser Allylsilicafilme (20 mol%) mit und ohne Plasmabehandlung. a) PSP-Nb (23) nach Plasmabehandlung, b) PSP-Nb (24) ohne Plasmabehandlung, c) PSPO-Nb (24) nach Plasmabehandlung, d) PSPO-Nb (24) ohne Plasmabehandlung. In blau bzw. rosa ist das Absorptionsspektrum nach einer Belichtung von 8 s bzw. 25 s dargestellt. In türkis sind für PSPO-Nb (24) funktionalisierte Allylsilica in c) und d) die Absorptionsspektren nach 5 s zu sehen. In schwarz sind die Absorptionsspektren vor UV-Belichtung zu sehen. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C ^[72] publiziert. Copyright RSC.	152
Abbildung 76: UV-Belichtung der mesoporösen lichtresponsiven PSP-Nb-/PSPO-Nb-funktionalisierten, plasmabehandelten Allylsilicafilme in DMF für PSP-Nb (23) a (rosa volle Punkte), der nicht plasmabehandelten PSP-Nb (23) funktionalisierten mesoporösen Allylsilicafilme (rosa leere Punkte), PSPO-Nb (24) Plasma (blau volle Punkte), PSPO-Nb (24) kein Plasma (türkise leere Punkte). Hier wurden die Messdaten der plasmabehandelten Filme mit dem Savitzky-Golay Filter zur besseren Anschaulichkeit geglättet. Die Beschreibung des Filterprozesses ist in Kapitel 8.2.3. beschrieben und die	

Originaldaten sind im Anhang in Abbildung 123 aufgeführt. ^[220] Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C ^[72] publiziert. Copyright RSC.....	153
Abbildung 77: a) Thermische Rückschaltung (k_{therm}) von Merocyaninform nach Spiroform in den Gleichgewichtszustand mesoporöser lichtresponsiver spiropyran- und spirooxazinhalte Allylsilicafilme in DMF. b) Zoom von a) zur Verdeutlichung der thermischen Rückschaltgeschwindigkeit (k_{therm}) spirooxazinhaltiger Hybridmembranen. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C ^[72] publiziert. Copyright RSC.	156
Abbildung 78: Rückschaltung (k_{vis}) von der offenen Merocyaninform in die geschlossene Spiroform unter VIS-Belichtung der PSP-Nb-haltigen (23) mesoporösen Allylsilicafilme in DMF. Ausgefüllte magentafarbene Datenpunkte entsprechen den Daten PSP-Nb-haltiger plasmabehandelter mesoporöser Allylsilicafilme und leere magentafarbene Datenpunkte entsprechen den Daten PSP-Nb-haltiger plasmaunbehandelter mesoporöser Allylsilicafilme. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C ^[72] publiziert. Copyright RSC.	158
Abbildung 79: Thermisches Einstellen des Gleichgewichtszustandes nach Vis-Rückschaltung (k_{vis}) von Merocyaninform nach Spiroform in DMF von a) PSP-Nb (23) in DMF, wie bereits in Abbildung 63 (Kapitel 6.2.3.) gezeigt und hier zum Vergleich nochmal abgebildet b) PSP-Nb (23) an mesoporösem Allylsilicafilm ohne Plasmabehandlung c) PSP-Nb (23) an mesoporösem Allylsilicafilm mit Plasmabehandlung. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C ^[72] publiziert. Copyright RSC.	161
Abbildung 80: a) Konzept stimuli-modulierter Eigenschaften von Spiropyran- und Merocyaninfunktionen basierend auf Literaturergebnissen ^[70, 84, 198, 225] b) Funktionsprinzip einer plasmabehandelte spiropyranhaltigen mesoporösen lichtresponsiven Allylsilicafilme zur Modulation ionischer Permselectivität bei $pH \leq 2$. ^[74]	163
Abbildung 81: Dynamische Kontaktwinkelmessungen (Kapitel 8.2.9.) an spiropyran- (23) und spirooxazinhaltigen (24) mesoporösen Allylsilicafilmen ohne Plasmabehandlung.	165
Abbildung 82: Darstellung ausgewählter cyclovoltammetrischer Messungen bei 25 mV/s an a) PSP-Nb (23) funktionalisiertem mesoporösen Allylsilicafilmen unbelichtet (rot) nach UV-Belichtung (rosa) und thermischer Rückschaltung (k_{therm}) für 20 min (schwarz) b) unfunktionalisiertem 20% Allylsilica und ITO-Elektrode mit $[Fe^{+III/+II}(CN)_6]^{3-/4-}$ für $pH=9$ (gestrichelt), $pH=2$ (schwarz) und unmodifizierte ITO (grau). Die gemessene Elektrodenoberfläche beträgt 0,21 cm ²	168
Abbildung 83: Darstellung a) weiterer ausgewählter cyclovoltammetrischer Messungen bei 25 mV/s an PSP-Nb funktionalisierten mesoporösen Allylsilicafilmen mit Ferricyanat. b) Referenzmessungen an unfunktionalisiertem Allylsilicafilmen und ITO-Elektrode	170
Abbildung 84: Auftragung von Spitzenstrom gegen a) Wurzel der Scangeschwindigkeit und b) die Scangeschwindigkeit für Ferricyanat $[Fe^{+III/+II}(CN)_6]^{3-/4-}$ bei $pH \leq 2$. Linie wurde nur zur besseren Sichtbarkeit eingefügt und ist kein linearer Fit.....	171
Abbildung 85: Synthese von (4-(3-(Triethoxysilyl)propoxy)(phenyl)methanon (BP-Silan) (3).	187
Abbildung 86: Allgemeine Syntheseprozedur zur Herstellung mesoporöser substratgeträgerter Organosilicafilme durch Tauchbeschichtung (<i>evaporation induced self-assembly</i> , EISA) ^[14] , gefolgt von einem Ofenprotokoll und einer anschließenden sauren Extraktion des Templats in Ethanol	189
Abbildung 87: Funktionalisierung von mesoporösem Aminosilica mit Trifluoressigsäureanhydrid	190
Abbildung 88: Retrosynthetische Betrachtung der Anknüpfung von PMETAC an mesoporöse Aminosilicafilme	191
Abbildung 89: Synthese von 1'-(2-(Propylcarbamylnmethacrylamid)ethyl)-3',3'-dimethyl-6-nitrospiro[2H-1]benzopyran-2,2'-indolin ^[87] (10).	192

Abbildung 90: ^1H -NMR-Spektrum des 1-(2-Carboxyethyl)-2,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium-kations (6).....	193
Abbildung 91: ^1H -NMR der 3-(3',3'-dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)propansäure (8).	194
Abbildung 92: ^1H -NMR-Spektrum 1'-(2-(Propylcarbonylmethacrylamid)ethyl)-3',3'-dimethyl-6-nitrospiro[2H-1]benzopyran-2,2'-indolin (10) in CDCl_3 bei 300 K. Aufgenommen von Christian Stadtmüller (Bachelorarbeit/AG Brunsen/ TU Darmstadt).	195
Abbildung 93: Synthese von 6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (SP-Nb , 18).	196
Abbildung 94: ^1H -NMR 6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromene-2,2'-indolin]-1'-yl)hexan-1-ol (16) in CDCl_3 bei 300 K. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C ^[72] publiziert. Copyright RSC.	198
Abbildung 95: ^1H -NMR-Spektrum des 6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (SP-Nb , 18) in CDCl_3 bei 300 K. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C ^[72] publiziert. Copyright RSC.	199
Abbildung 96: ^{13}C -NMR-Spektrum des 6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (18) in CDCl_3 bei 300 K.	200
Abbildung 97: Zweidimensionales 500 MHz HSQC-NMR-Spektrum des SP-Nb (18) in CDCl_3 bei 300 K.	196
Abbildung 98: 500 MHz HMBC-NMR-Spektrum bei 300 K des 6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (18) in CDCl_3 bei 300 K.	198
Abbildung 99: Synthese von 6-(3,3-Dimethylspiro[indolin-2,3'-naphtho[2,1-b][1,4]oxazin]-1'-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat.	201
Abbildung 100: ^1H -NMR-Spektrum des Spirooxazinalkohols (20) in CDCl_3 bei 300 K. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C ^[72] publiziert. Copyright RSC.	202
Abbildung 101: ^1H -NMR-Spektrum von 6-(3,3-Dimethylspiro[indolin-2,3'-naphtho[2,1-b][1,4]oxazin]-1-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (21) in CDCl_3 300 K. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C ^[72] publiziert. Copyright RSC.	204
Abbildung 102: ^{13}C -NMR-Spektrum von 6-(3,3-Dimethylspiro[indolin-2,3'-naphtho[2,1-b][1,4]oxazin]-1-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (21) bei 300 K in CDCl_3	205
Abbildung 103: Zweidimensionales 500 MHz HSQC-NMR-Spektrum von 6-(3,3-Dimethylspiro[indolin-2,3'-naphtho[2,1-b][1,4]oxazin]-1-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (21) in CDCl_3 bei 300 K. Die Messung wurde von Jonas Kind (AG Thiele / TU Darmstadt) durchgeführt.	206
Abbildung 104: 500 MHz HMBC-NMR-Spektrum von 6-(3,3-Dimethylspiro[indolin-2,3'-naphtho[2,1-b][1,4]oxazin]-1-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (21) bei 300 K in DMF-d_6 von Jonas Kind (AG Thiele / TU Darmstadt)	208
Abbildung 105: Synthese des DMAA-Spiropyran-Copolymers (26) in Analogie zu Dr. H. Schenderlein. ^[88]	212
Abbildung 106: ^1H -NMR Kernresonanzspektrum des SP-MA/DMAA-Copolymers (26) in CDCl_3 bei 300 K. Die Messung wurde im Rahmen der Bachelorthesis von Christian Stadtmüller durchgeführt. ^[231]	213
Abbildung 107: ^1H -NMR-Spektrum des Spirooxazinlösungshomopolymers PSPO-Nb (24) in CDCl_3 bei 300 K. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C ^[72] publiziert. Copyright RSC.	215
Abbildung 108: ^1H -NMR-Spektrum des Spiropyranhomopolymers PSP-Nb (23) in CDCl_3 bei 300 K. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C ^[72] publiziert. Copyright RSC.	216
Abbildung 109: Graphischer Vergleich der in Tabelle 18 dargestellten Porositätswerte von BPSi (20–25 %) und NH_2Si (10–25 %) mit dem von mesoporösen kalzinierten Silicafilmen.....	243

Abbildung 110: Zu Abbildung 45 gehörende IR-Spektren von 10 %igen NH ₂ Si-Filmen nach 0–8 min Polymersationszeit.	244
Abbildung 111: Zu Abbildung 45 gehörende IR-Spektroskopie von 15 %igen NH ₂ Si-Filmen nach 0–8 min Polymersationszeit.	245
Abbildung 112: Zu Abbildung 45 gehörende IR-Spektroskopie von 20 %igen NH ₂ Si-Filmen nach 0–8 min Polymersationszeit.	245
Abbildung 113: Zu Abbildung 45 gehörende IR-Spektroskopie von 25 %igen NH ₂ Si-Filmen nach 0–8 min Polymersationszeit.	246
Abbildung 114: Zu Abbildung 44 gehörende IR-Spektroskopie von 10 %igen BPSi-Filmen nach 0–8 min Polymersationszeit.	247
Abbildung 115: Zu Abbildung 44 gehörende IR-Spektroskopie von 15 %igen BPSi-Filmen nach 0–8 min Polymersationszeit.	248
Abbildung 116: Zu Abbildung 44 gehörende IR-Spektroskopie von 20 %igen BPSi-Filmen nach 0–8 min Polymersationszeit.	248
Abbildung 117: Zu Abbildung 44 gehörende IR-Spektroskopie von 25 %igen BPSi-Filmen nach 0–8 min Polymersationszeit.	249
Abbildung 118: Zu Abbildung 44 und 45 gehörende Kalibrationsgerade bestimmter METAC/Silica-Verhältnisse zur Erfassung des PMETAC-Anteils in mesoporösem Silica auf Basis der Carbonyl-Absorptionsbande bei 1726 cm ⁻¹ . Vorgehensweise: Calciniertes mesoporöses Silica wird feingemörsert. Anschliessend vermischt man die verdünnte wässrige METAC-Lösung mit dem mesoporösem Silica im jeweiligen Verhältnis METAC:Silica-Verhältnis, unter Berücksichtigung des Verdünnungsgrades in Wasser (demin.). Zuletzt wird die fertige Mischung 2 Tage am Lyophilisator unter Vakuum getrocknet. Daraufhin werden die einzelnen METAC:Silica-Mischungen IR-spektroskopisch analysiert.	249
Abbildung 119: Zu Abbildung 48 gehörende Beispiele für Kraft-Abstandskurven mit PMETAC.	250
Abbildung 120: Diagramme zu 15 mol%igen mesoporösen NH ₂ Si-Filmen für 0–8 min Polymerisationszeit (rechtes Signal (rot); linkes Signal (schwarz)). Die Messungen wurden bei pH ≥ 8 (Testmolekül: [Ru ^{+III/+II} (NH ₃) ₆] ^{3+/2+}) durchgeführt. a) c) e) g) Randles-Ševčiz-Auftragung <i>I_p</i> gegen Scangeschwindigkeit; b) d) f) h) Auftragung <i>I_p</i> gegen Wurzel Scangeschwindigkeit. Die Auftragungen gehören zu Abbildung 50 (Kapitel 5.3.).....	251
Abbildung 121: Diagramme zu 15 %igen mesoporösen BPSi-Filmen für 0–8 min Polymerisationszeit (rechtes Signal (rot); linkes Signal (schwarz)). Die Messungen wurden bei pH ≤ 3 (Testmolekül: [Fe ^{+III/+II} (CN) ₆] ^{3-/4-}) durchgeführt. a) c) e) g) i) Randles-Ševčiz-Auftragung <i>I_p</i> gegen Scangeschwindigkeit; b) d) f) h) j) Auftragung <i>I_p</i> gegen Wurzel Scangeschwindigkeit. Die Auftragungen gehören zu Abbildungen 49 und 59 (Kapitel 5.3.).	252
Abbildung 122: IR-Spektren nach UV-Belichtung (magenta) und Vis-Belichtung (schwarz) für a) PSP-Nb in DMF und b) PSP-Nb-funktionalisierten mesoporösen Allylsilicafilmen. Man beobachtet in den Spektren durch UV-Belichtung nur eine geringe Veränderung unter Umgebungsbedingungen, was mit der im der ¹ H-NMR-Spektroskopie beobachteten geringen Merocyaninmenge korreliert. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C ^[72] publiziert. Copyright RSC.	253
Abbildung 123: UV-Schaltung der mesoporösen lichtresponsiven Polymerhybridmembranen in DMF für PSP-Nb (23) Plasma (rosa volle Punkte), PSP-Nb (23) kein Plasma (rosa leere Punkte), PSPO-Nb (24) Plasma (blau volle Punkte), PSPO-Nb (24) kein Plasma (türkise leere Punkte). Hierbei handelt es sich um die ungeglätteten Originalmesswerte zu Abbildung 62 in Kapitel 6.2.3. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C ^[72] publiziert. Copyright RSC.	253

Abbildung 124: Qualitative Beobachtung einer oszillierenden Signalabnahme bei thermischer Rückschaltung (k_{therm}) von PSP-Nb in UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen (Kapitel 6.2.3.).	254
Abbildung 125: Emissionspektrum der SuperLite 410 Lampe (Hersteller: LUMATEC GmbH) mit angeschlossenem Flüssiglichtleiter, ohne die Verwendung eines Filter (Kapitel 8.2.4.). ^[232]	254
Abbildung 126: Zu Abbildung 48 gehörender Ausschnitt der Originalmessdaten aufgenommener AFM-Kraft-Abstands-Kurven für a) 20 % BPSi 4 min Polymerisationszeit und b) 25 % BPSi 12 min Polymerisationszeit. Linke Spalte zeigt vollständige <i>Jump-into- contact</i> -Messkurve und Rechte Spalte zeigt ausgewählten Bereich für DMT-Anpassung.	255
Abbildung 127: Zu Abbildung 48 gehörender Ausschnitt der Originalmessdaten aufgenommener AFM-Kraft-Abstands-Kurven für a) 15 % NH ₂ Si 4 min Polymerisationszeit und b) 20 % NH ₂ Si 4 min Polymerisationszeit c) Silicium-Wafer. Linke Spalte zeigt vollständige <i>Jump-into-contact</i> -Messkurve und Rechte Spalte zeigt ausgewählten Bereich für DMT-Anpassung.	256
Abbildung 128: UV/Vis-spektroskopische Untersuchung bei Mehrfachschaltung unter abwechselnder UV- und Vis-Bestrahlung von PSP-Nb-haltigen calcinierten Silicafilmen, nach Methode 2 (Kapitel 6.3.1., Abbildung 67). Beobachtung des Herauslösens von PSP- Nb (23) während Mehrfachschaltung von a) PSP-Nb-haltigem (30 min Polymerisationszeit) calciniertem Silicafilm ohne Plasmabehandlung in DMF (kein Sauerstoffausschluss) und b) PSP-Nb-haltigem (30 min Polymerisationszeit) calciniertem Silicafilm mit Plasmabehandlung in DMF (kein Sauerstoffausschluss). ^[183] x- Achsenformatierung an vorhandene Daten angepasst.	257
Abbildung 129: UV-Alterung von SP-Nb (18) (0,285 mM), PSP-Nb (23) (0,88 μ M), SPO-Nb (21) (0,285 mM) und PSPO-Nb (24) (1,82 μ M) unter a) Stickstoff-atmosphäre und b) Sauerstoffatmosphäre im DMF.	258

10.4. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Porendurchmesser und Porenabstände aus TEM-Messungen. Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen (TEM) wurden von Ulrike Kunz (Forschungsgruppe für Physikalische Metallkunde/ Fachbereich für Materialwissenschaften/ Prof. Dr.-Ing. Karsten Durst und Prof. Dr.-Ing. Clemens Müller/ TU Darmstadt) durchgeführt. Diese Daten wurden in Langmuir ^[38] publiziert. Copyright ACS.	66
Tabelle 2: XRR-Ergebnisse aus den in Abbildung 33 gezeigten Spektren im Vergleich mit Ellipsometriedaten. Röntgenreflektometriemessungen (XRR) wurden von Haiko Didzoleit (Prof. Dr. Bernd Stühn / Festkörperphysik / TU Darmstadt) durchgeführt. Diese Daten wurden in Langmuir ^[38] publiziert. Copyright ACS.....	68
Tabelle 3: Übersicht der untersuchten zeitabhängigen Absorptionsänderungen an SP-Nb (18) (UV: $\lambda = 320\text{--}400\text{ nm}$ /Vis: $\lambda = 550\text{ nm}$) und SPO-Nb (21) (UV: $\lambda = 320\text{--}400\text{ nm}$) in DMF.	110
Tabelle 4: Geschwindigkeitskonstanten der Schaltvorgänge im Spiropyran- (18) und Spirooxazinmonomer (21) 0,285 mM in DMF unter Luftatmosphäre. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C ^[72] publiziert. Copyright RSC.	113
Tabelle 5: Übersichtstabelle der Ergebnisse aus Gel-Permeations-Chromatographie der Lösungspolymere die nach Polymerisation an mesoporösen Filmen entstanden. Experimentelle Parameter können Kapitel 8.2.5. entnommen werden. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C ^[72] publiziert. Copyright RSC.	117
Tabelle 6: Geschwindigkeitskonstanten der Schaltvorgänge in den Spiropyran- (23) und Spirooxazinhomopolymeren (24) und den korrespondierenden Monomeren (SP-Nb (18)/SPO-Nb (21)) wurden mit einem exponentiellen Fit nach Kinetik 1.Ordnung (Kapitel 3.3.) bestimmt. Alle Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre in klimatisierten Laboren bei 22 °C durchgeführt. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C ^[72] publiziert. Copyright RSC.	120
Tabelle 7: Berechnung der Merocyaninanteile in Lösung für Monomere und Polymere aus den molaren Extinktionskoeffizienten, $\epsilon_{MCSP} = 180000\text{ Lm mol}^{-1}$, $\epsilon_{MCS} = 2795828\text{ Lm mol}^{-1}$. Die Berechnungen wurden nach dem Lambert-Beer'schen-Gesetz: $c_{MC} = A/\epsilon_{MC} \cdot d$ bei RT durchgeführt. Die Werte für PSP-Nb (23) und PSPO-Nb (24) basieren auf molaren Extinktionskoeffizienten der Monomere. NMR-Werte wurden freundlicherweise von Jonas Kind (AG Thiele, TU Darmstadt) ermittelt. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C ^[72] publiziert. Copyright RSC.	126
Tabelle 8: Photochromieparameter eines Nitrospiropyrans und eines Spirooxazins in verdünnter Toluollösung [5 μM]. λ_{Max} : Lage Absorptionsmaximum der Merocyaninform, A : Absorptionsintensität des Absorptionsmaximums der Merocyaninform, k_A : Geschwindigkeitskonstante für thermische Rückschaltung (k_{therm}), $t_{1/2}^*$: Halbwertszeit der Absorptionsintensitätsabnahme unter UV-Belichtung. Die zusammengefassten Daten basieren auf Referenz ^[216]	136
Tabelle 9: Messwerte der aufsummierten UV-Belichtungszeit und -energie im Photostabilitätsexperiment (siehe Abbildung 66).	138
Tabelle 10: Zusammenfassung der charakteristischen Banden, die in den IR-Spektren von PSP-Nb (23) und PSPO-Nb (24), als auch den homopolymerhaltigen Allylsilicafilmen beobachtet werden. Die Schwingungsbande* des aromatischen Amins bei 1259 cm^{-1} gilt nur für den PSPO-Nb-haltigen (24) Film.....	146
Tabelle 11: Zusammenfassung der Geschwindigkeitskonstanten der Schaltung spiropyran- (23) und spirooxazinhaltiger (24) mesoporöser Allylsilicafilme (20 mol%) mit und ohne Plasmabehandlung. Ermittelt aus UV/Vis-spektroskopischen Messungen, die in den	

Abbildungen 77–79 gezeigt werden. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C ^[72] publiziert. Copyright RSC.	155
Tabelle 12: Spannungsbereiche für jeweils verwendetes Testmolekül unter Angabe der eingesetzten Konzentration in verdünnter wässriger Hintergrundelektrolytlösung (Hintergrundelektrolyt: KCl).....	181
Tabelle 13: Auswertung des HSQC-NMR-Spektrums von 6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (SP-Nb 18) aus Abbildung 97.	197
Tabelle 14: Zusammenfassung der <i>long-range</i> Korrelationen aus dem HMBC-NMR-Spektrum von 6-(3',3'-Dimethyl-6-nitrospiro[chromen-2,2'-indolin]-1'-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (18) aus Abbildung 98. Gelb markierte Bereiche zeigen die Verbindung der Spiropyranereinheit mit der Norborneneinheit.	199
Tabelle 15: Auswertung des HSQC-NMR-Spektrums von 6-(3,3-Dimethylspiro[indolin-2,3'-naphtho[2,1-b][1,4]oxazin]-1-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (21) aus Abbildung 103.	207
Tabelle 16: Zusammenfassung der <i>long-range</i> Korrelationen aus dem HMBC-NMR-Spektrum von 6-(3,3-Dimethylspiro[indolin-2,3'-naphtho[2,1-b][1,4]oxazin]-1-yl)hexyl bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxylat (21) aus Abbildung 103. Gelb markierte Bereiche zeigen die Verbindung der Spirooxazineinheit mit der Norborneneinheit.	209
Tabelle 17: GPC-Daten des CoSP-MA-DMAA (26) aus Bachelorthesis von Christian Stadtmüller (TU Darmstadt). ^[231] Die GPC-Messungen wurden von Heike Herbert durchgeführt (Methodenbeschreibung erfolgt in Kapitel 8.2.5.).	213
Tabelle 18: Brechungsindizes zu Porositätswerten in Abbildung 32. Ermittelt durch Anpassung der Ellipsometriedaten mittels eines Einschichtmodells. Die Messungen wurden bei 25 % Luftfeuchtigkeit durchgeführt.	243
Tabelle 19: XPS-Ergebnisse aller NH ₂ Si-Filme (10%–25%) vor und nach Anbindung von Trifluoracetylresten an reaktive Aminogruppen (volle Datenpunkte) für Abbildung 31. Die XPS-Messungen wurden von Dipl.-Ing. Karl Kopp (Prof. Dr. Christian Hess / TU Darmstadt) durchgeführt. Diese Daten wurden in Langmuir ^[38] publiziert. Copyright ACS.	257
Tabelle 20: Zusammenfassung der Absorptionswerte aus Abbildung 67 von SP-Nb (18), PSP-Nb (23), SPO-Nb (21), PSPO-Nb (24) nach zehnminütiger UV-Belichtung unter Stickstoff- und O ₂ -Atmosphäre.	259

10.5. Zusätzliche Informationen

Tabelle 18: Brechungsindizes zu Porositätswerten in Abbildung 32. Ermittelt durch Anpassung der Ellipsometriedaten mittels eines Einschichtmodells. Die Messungen wurden bei 25 % Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Brechungsindex	Porosität /%	Probe
1,349	23	NH ₂ Si 10%
1,372	18	NH ₂ Si 15%
1,368	19	NH ₂ Si 20%
1,369	19	NH ₂ Si 25%
1,359	21	BPSi 10%
1,416	9	BPSi 15%
1,462	0	BPSi 20%
1,488	0	BPSi 25%

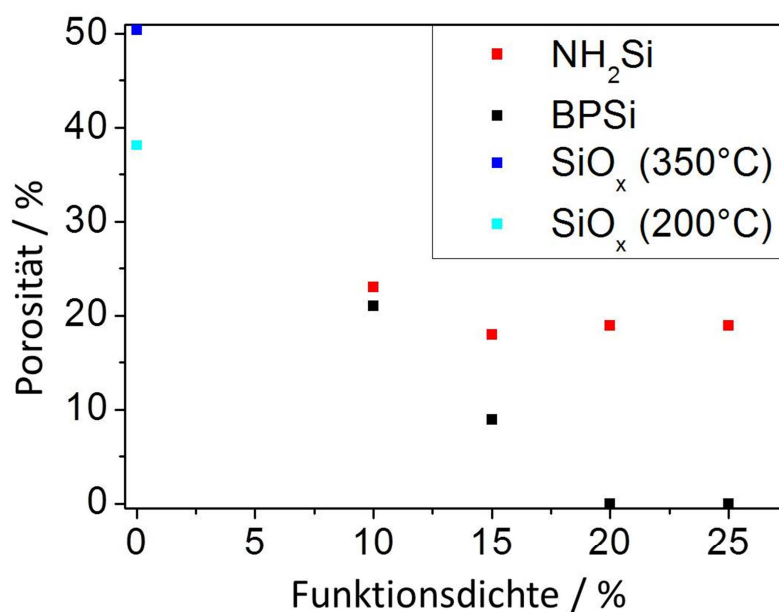


Abbildung 109: Graphischer Vergleich der in Tabelle 18 dargestellten Porositätswerte von BPSi (20–25 %) und NH₂Si (10–25 %) mit dem von mesoporösen kalzinierten Silicafilmen.

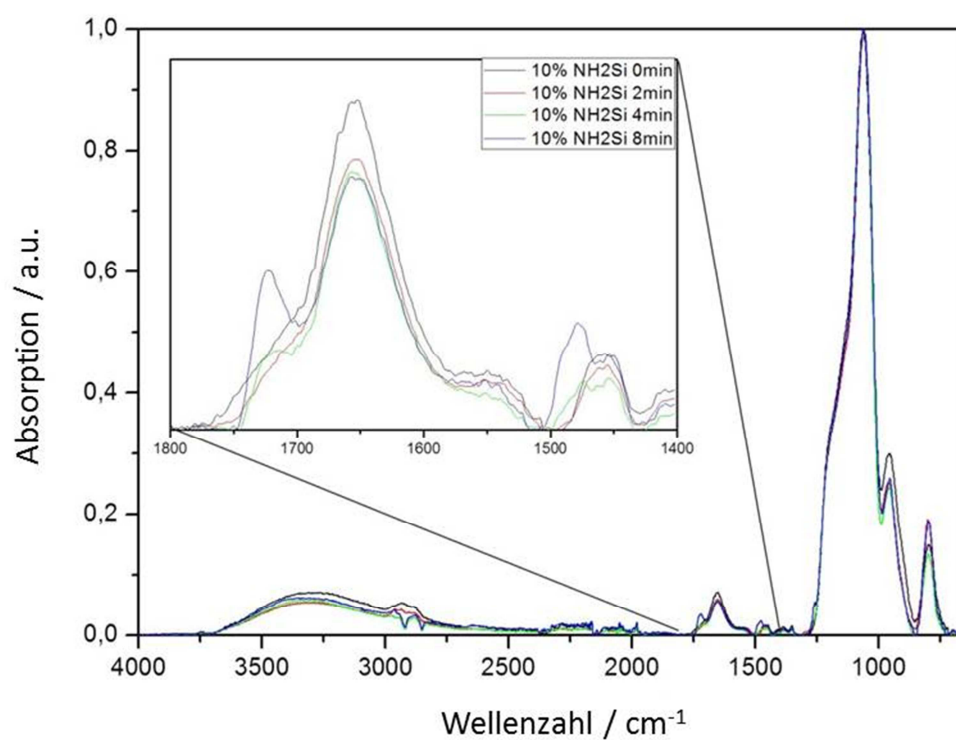


Abbildung 110: Zu Abbildung 45 gehörende IR-Spektren von 10 %igen NH₂Si-Filmen nach 0–8 min Polymersationszeit.

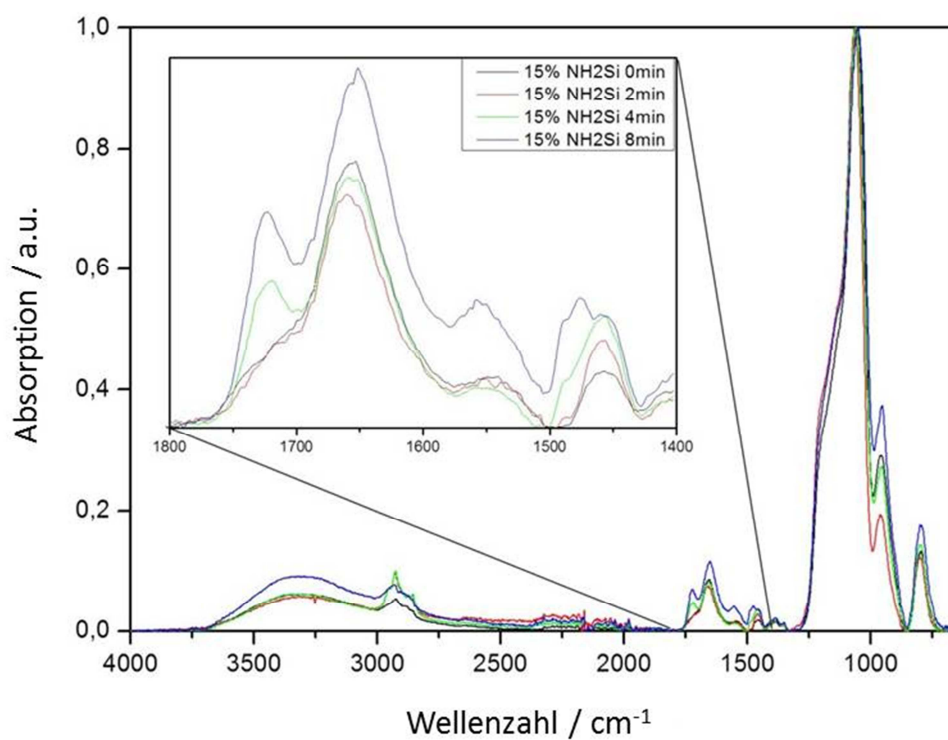


Abbildung 111: Zu Abbildung 45 gehörende IR-Spektroskopie von 15 %igen NH₂Si-Filmen nach 0–8 min Polymersationszeit.

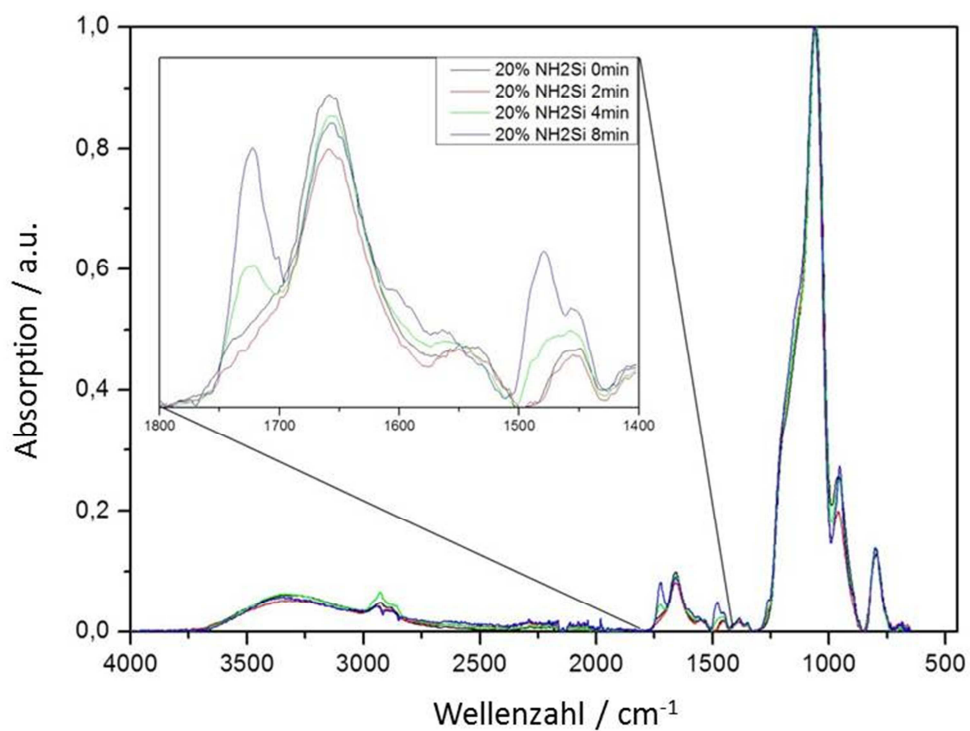


Abbildung 112: Zu Abbildung 45 gehörende IR-Spektroskopie von 20 %igen NH₂Si-Filmen nach 0–8 min Polymersationszeit.

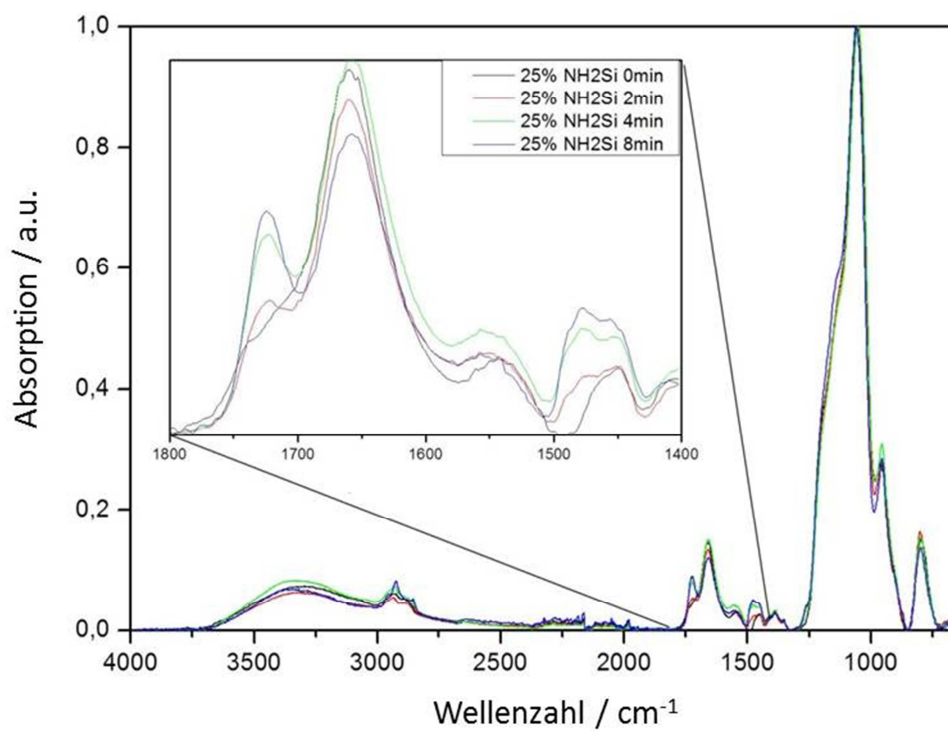


Abbildung 113: Zu Abbildung 45 gehörende IR-Spektroskopie von 25 %igen NH₂Si-Filmen nach 0–8 min Polymersationszeit.

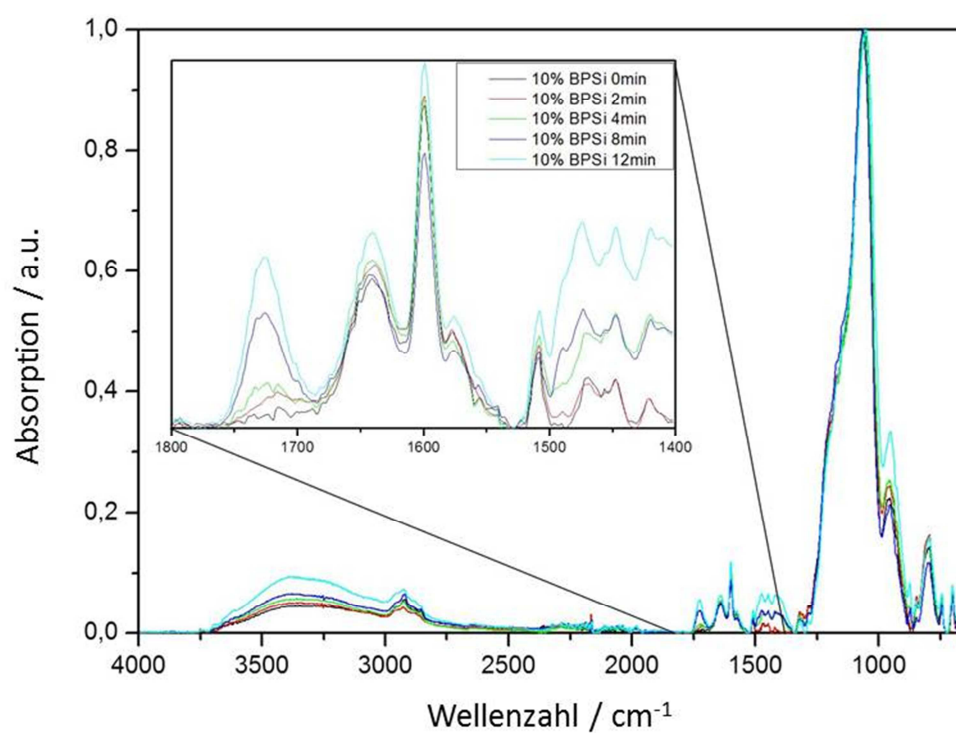


Abbildung 114: Zu Abbildung 44 gehörende IR-Spektroskopie von 10 %igen BPSi-Filmen nach 0–8 min Polymersationszeit.

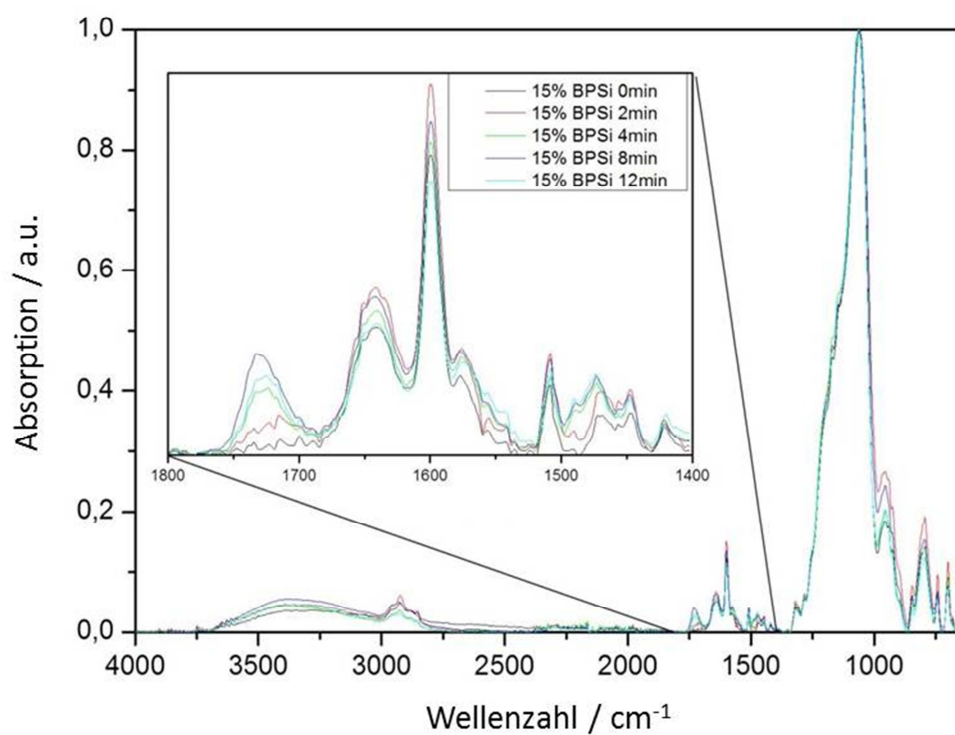


Abbildung 115: Zu Abbildung 44 gehörende IR-Spektroskopie von 15 %igen BPSi-Filmen nach 0–8 min Polymersationszeit.

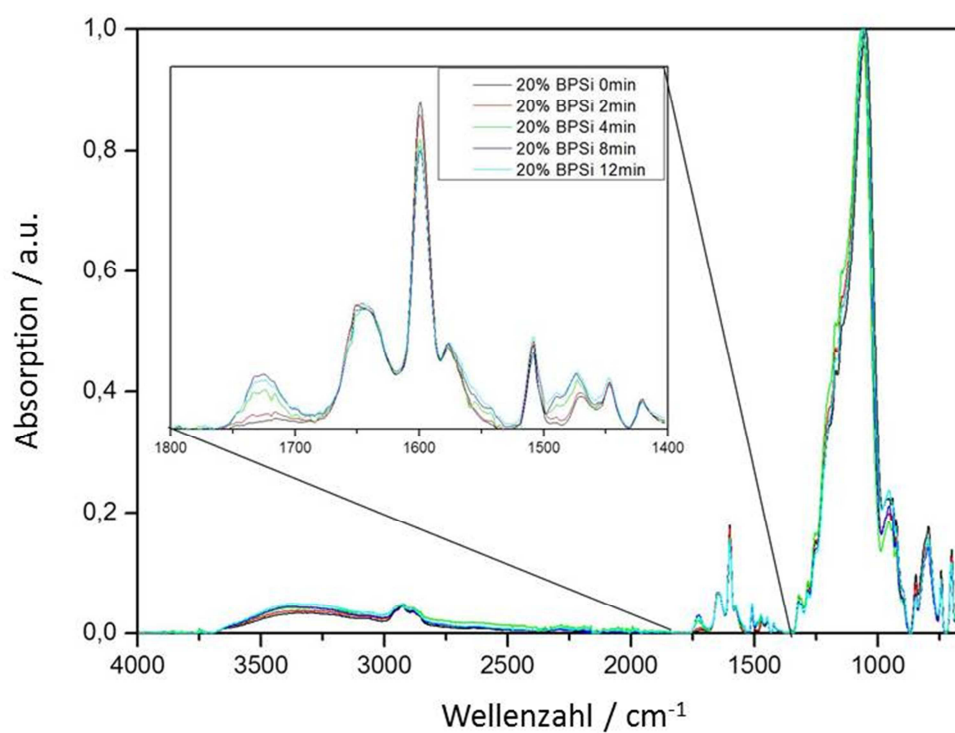


Abbildung 116: Zu Abbildung 44 gehörende IR-Spektroskopie von 20 %igen BPSi-Filmen nach 0–8 min Polymersationszeit.

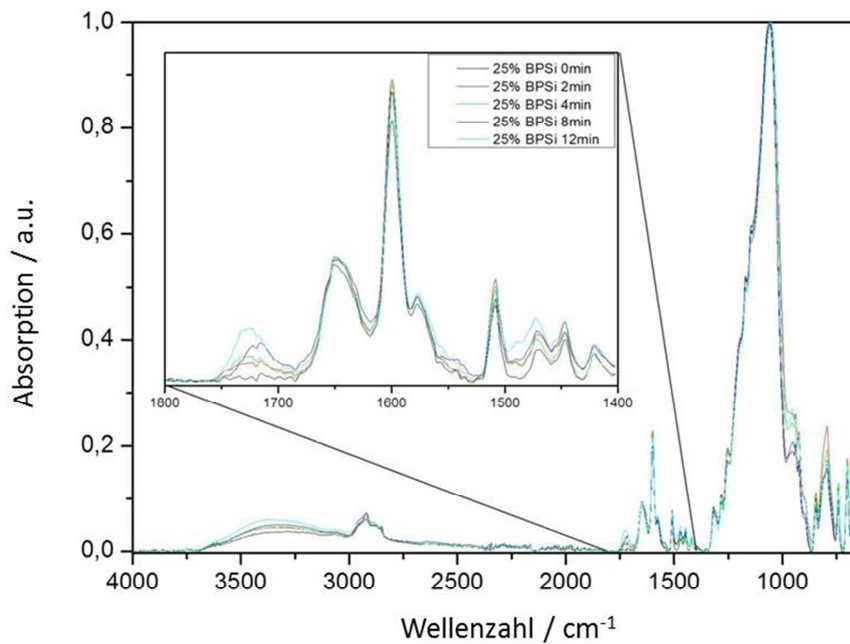


Abbildung 117: Zu Abbildung 44 gehörende IR-Spektroskopie von 25 %igen BPSi-Filmen nach 0–8 min Polymersationszeit.

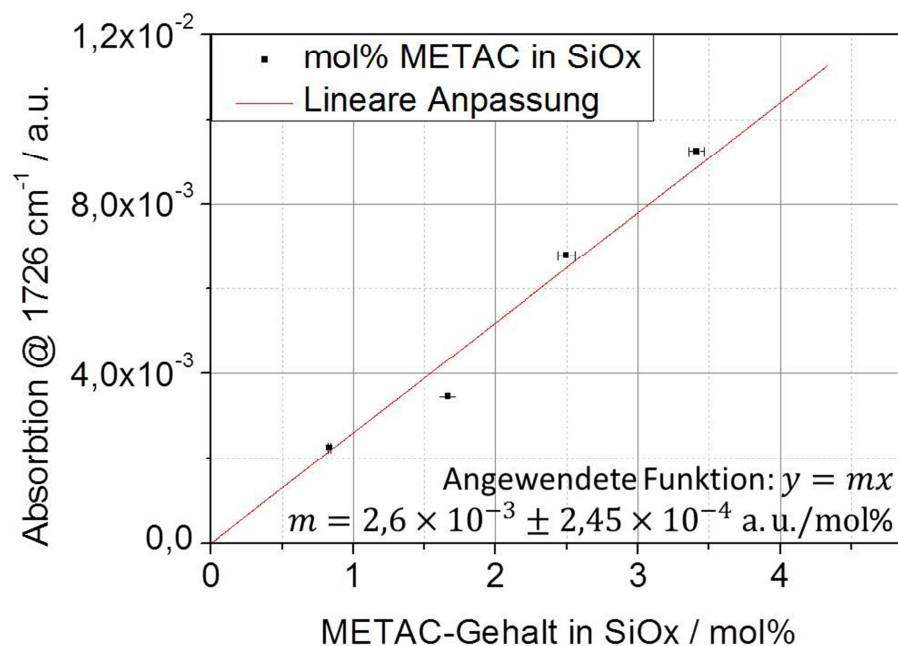


Abbildung 118: Zu Abbildung 44 und 45 gehörende Kalibrationsgerade bestimmter METAC/Silica-Verhältnisse zur Erfassung des PMETAC-Anteils in mesoporösem Silica auf Basis der Carbonyl-Absorptionsbande bei 1726 cm^{-1} . Vorgehensweise: Calciniertes mesoporöses Silica wird feingemörtert. Anschliessend vermischt man die verdünnte wässrige METAC-Lösung mit dem mesoporösem Silica im jeweiligen Verhältnis METAC:Silica-Verhältnis, unter Berücksichtigung des Verdünnungsgrades in Wasser (demin.). Zuletzt wird die fertige Mischung 2 Tage am Lyophilisator unter Vakuum getrocknet. Daraufhin werden die einzelnen METAC:Silica-Mischungen IR-spektroskopisch analysiert.

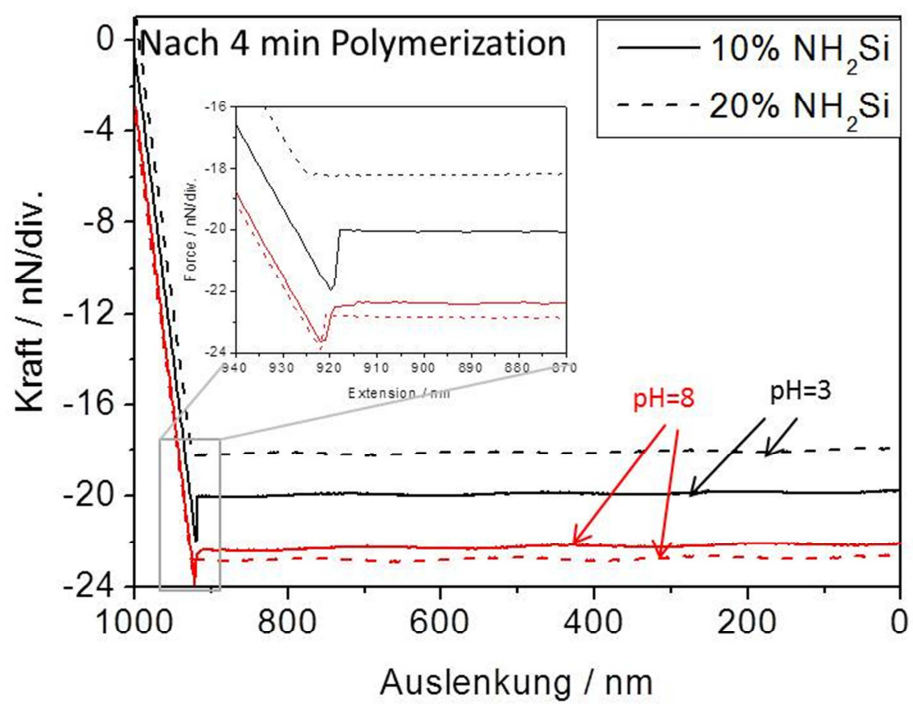


Abbildung 119: Zu Abbildung 48 gehörende Beispiele für Kraft-Abstandskurven mit PMETAC.

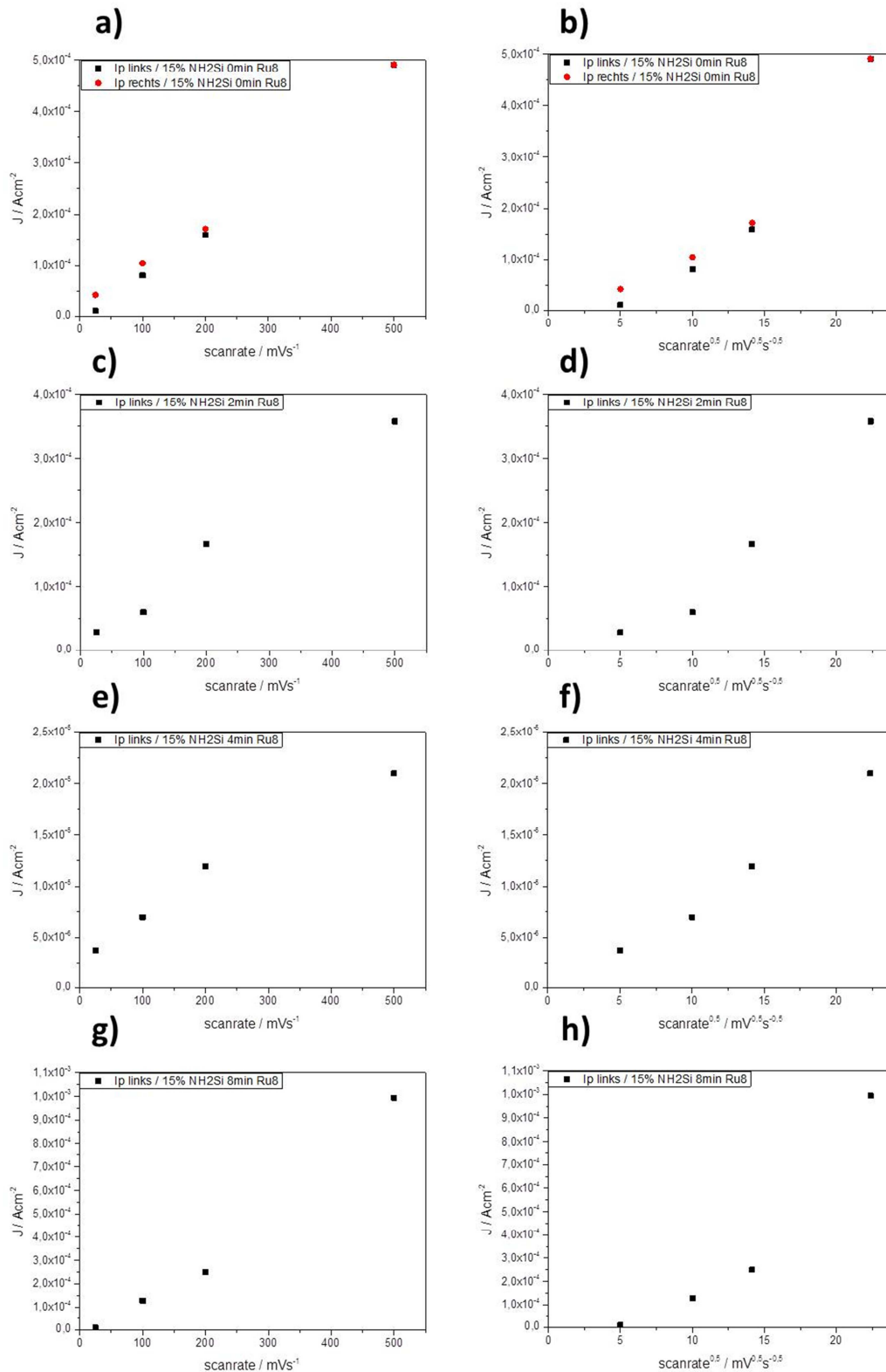


Abbildung 120: Diagramme zu 15 mol%igen mesoporösen NH₂Si-Filmen für 0–8 min Polymerisationszeit (rechtes Signal (rot); linkes Signal (schwarz)). Die Messungen wurden bei pH≥8 (Testmolekül: [Ru^{+III/+II}(NH₃)₆]^{3+/2+}) durchgeführt. a) c) e) g) Randles-Ševčík-Auftragung I_p gegen Scangeschwindigkeit; b) d) f) h) Auftragung I_p gegen Wurzel Scangeschwindigkeit. Die Auftragungen gehören zu Abbildung 50 (Kapitel 5.3.).

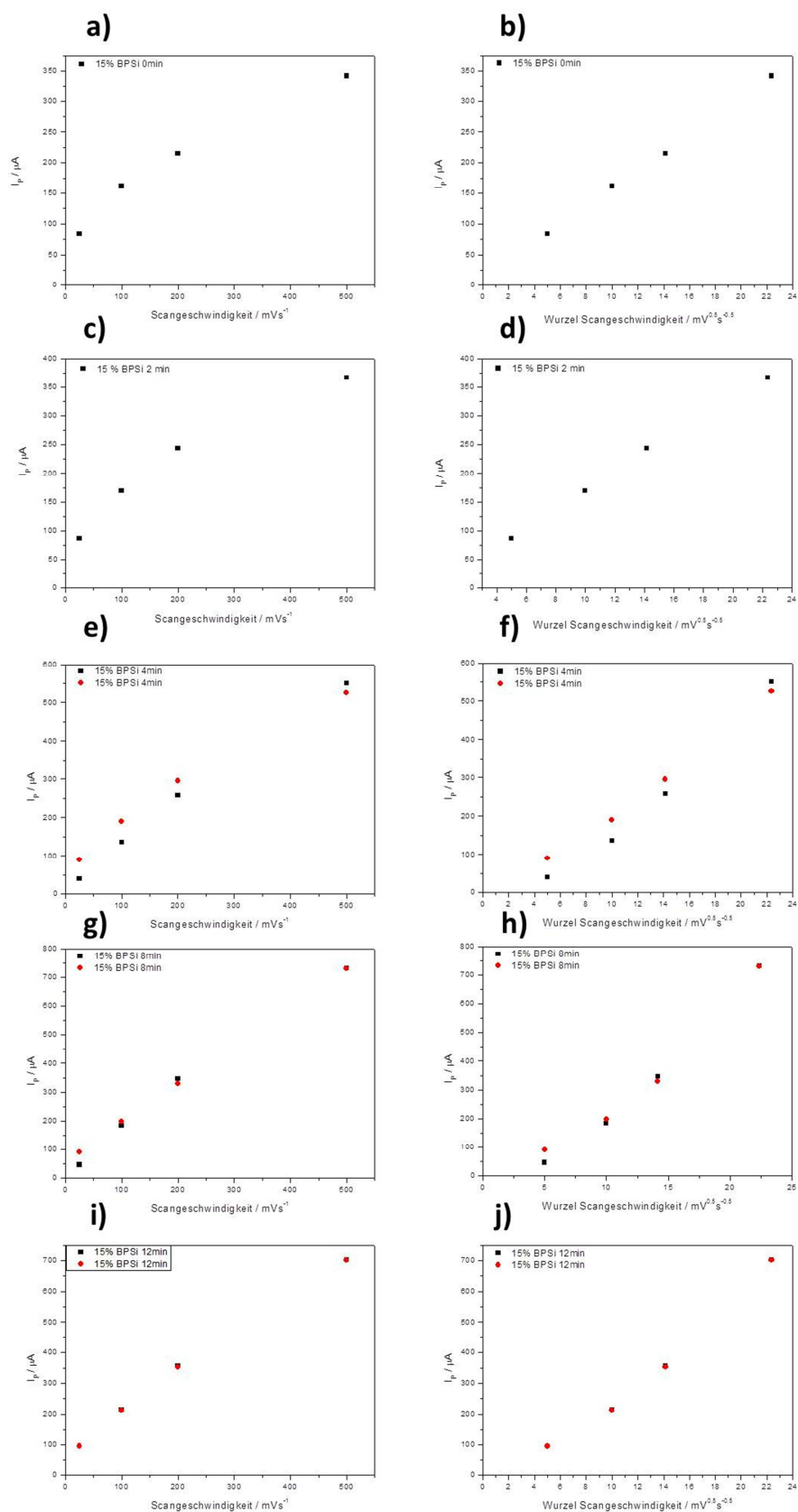


Abbildung 121: Diagramme zu 15 %igen mesoporösen BPSi-Filmen für 0–8 min Polymerisationszeit (rechtes Signal (rot); linkes Signal (schwarz)). Die Messungen wurden bei $\text{pH} \leq 3$ (Testmolekül: $[\text{Fe}^{+III/+II}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$) durchgeführt. a) c) e) g) i) Randles-Ševčík-Auftragung I_p gegen Scangeschwindigkeit; b) d) f) h) j) Auftragung I_p gegen Wurzel Scangeschwindigkeit. Die Auftragungen gehören zu Abbildungen 49 und 59 (Kapitel 5.3.).

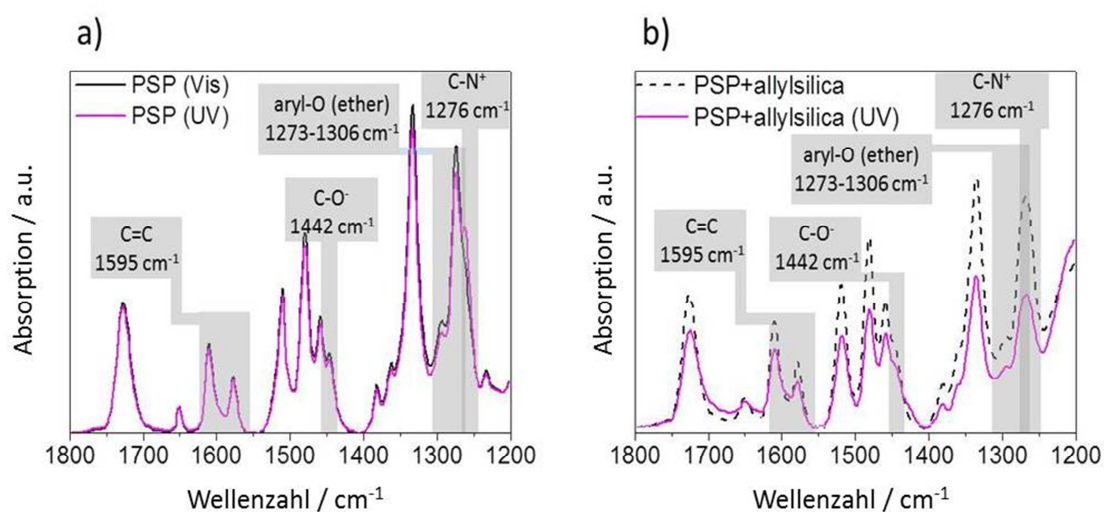


Abbildung 122: IR-Spektren nach UV-Belichtung (magenta) und Vis-Belichtung (schwarz) für a) PSP-Nb in DMF und b) PSP-Nb-funktionalisierten mesoporösen Allylsilicafilmen. Man beobachtet in den Spektren durch UV-Belichtung nur eine geringe Veränderung unter Umgebungsbedingungen, was mit der im der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie beobachteten geringen Merocyaninmenge korreliert. Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

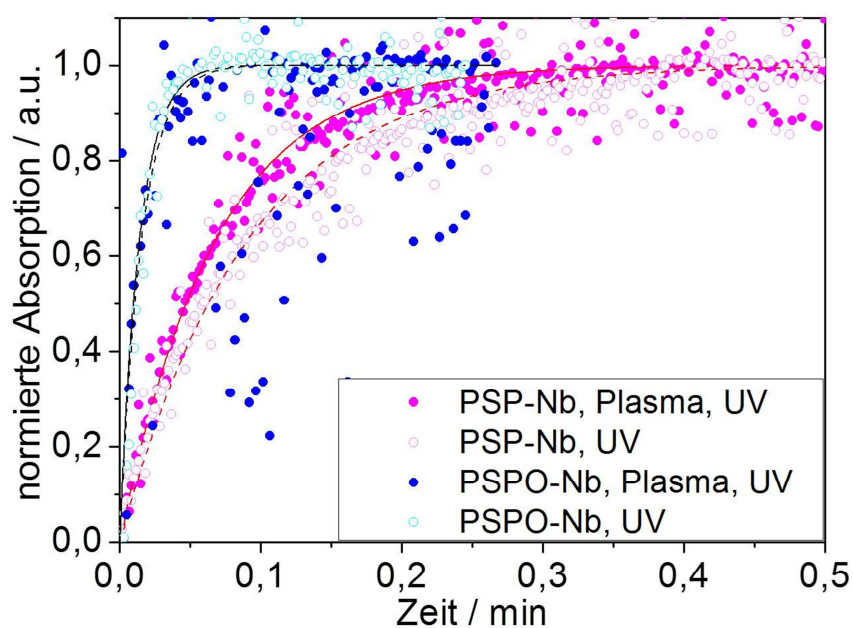


Abbildung 123: UV-Schaltung der mesoporösen lichtresponsiven Polymerhybridmembranen in DMF für PSP-Nb (**23**) Plasma (rosa volle Punkte), PSP-Nb (**23**) kein Plasma (rosa leere Punkte), PSPO-Nb (**24**) Plasma (blau volle Punkte), PSPO-Nb (**24**) kein Plasma (türkise leere Punkte). Hierbei handelt es sich um die ungeglätteten Originalmesswerte zu Abbildung 62 in Kapitel 6.2.3.

Diese Daten wurden im Journal of Material Chemistry C^[72] publiziert. Copyright RSC.

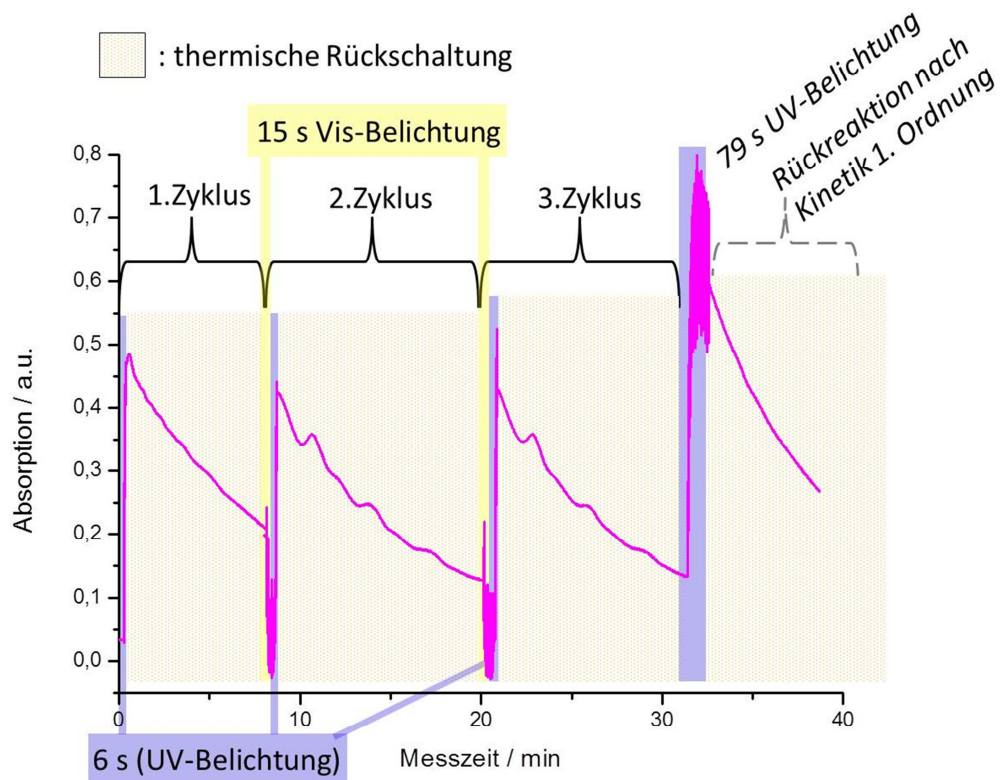


Abbildung 124: Qualitative Beobachtung einer oszillierenden Signalabnahme bei thermischer Rückschaltung (k_{therm}) von PSP-Nb in UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen (Kapitel 6.2.3.).

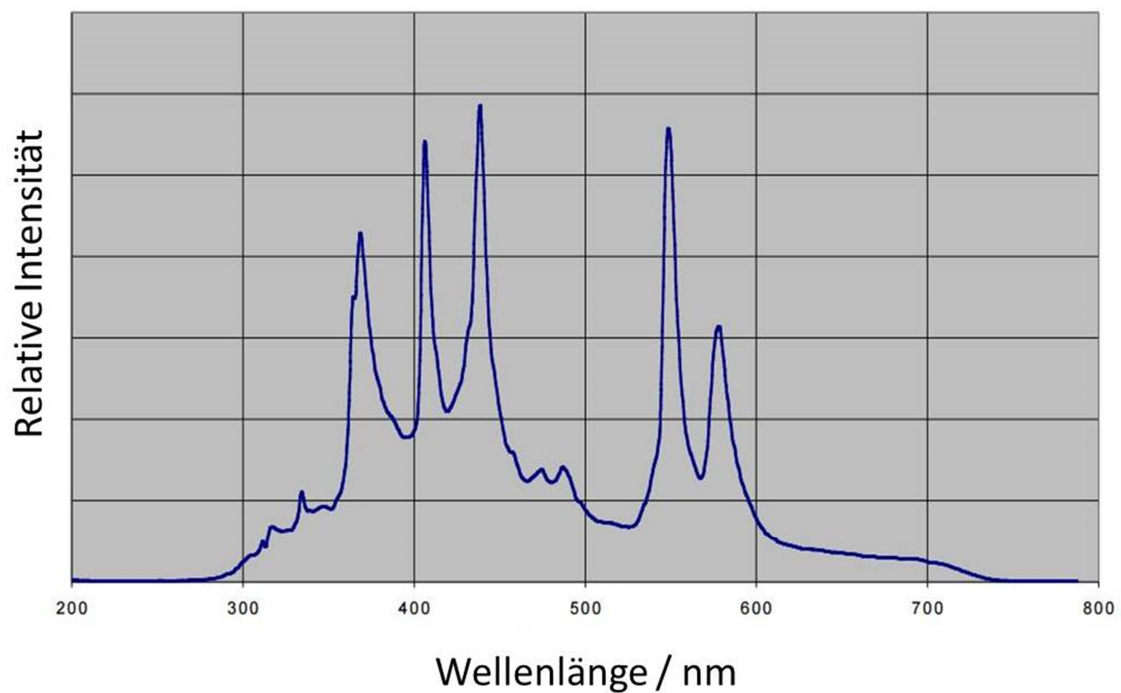
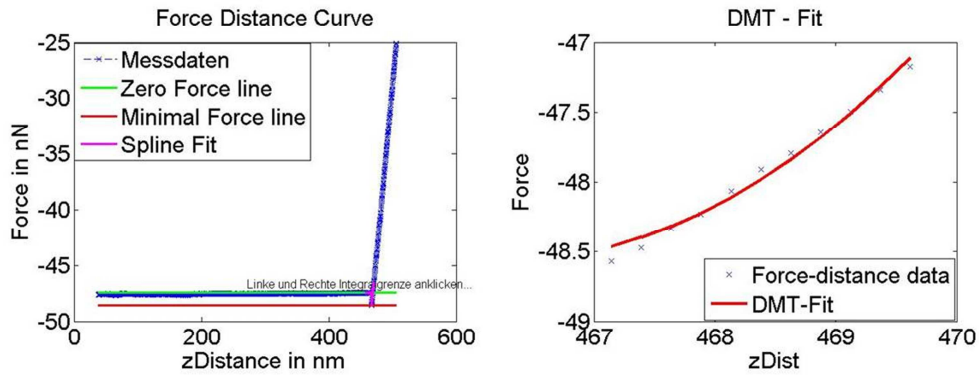


Abbildung 125: Emissionsspektrum der SuperLite 410 Lampe (Hersteller: LUMATEC GmbH) mit angeschlossenem Flüssiglichtleiter, ohne die Verwendung eines Filter (Kapitel 8.2.4.).^[232]

a) 20 % BPSi (4min)



b) 25 % BPSi (12 min)

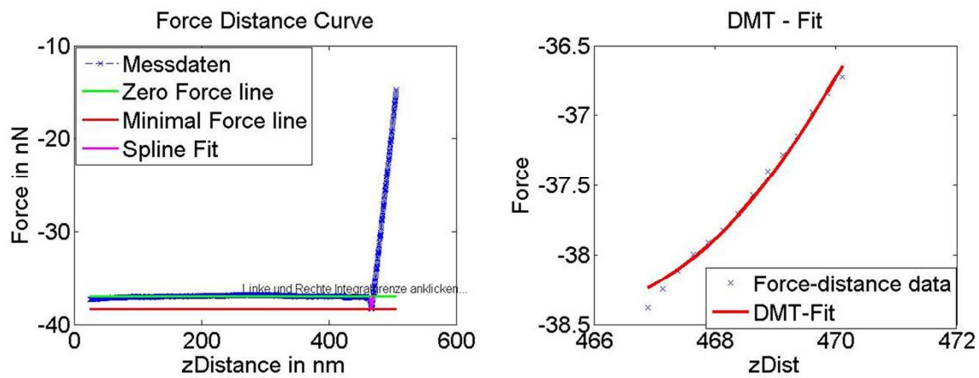
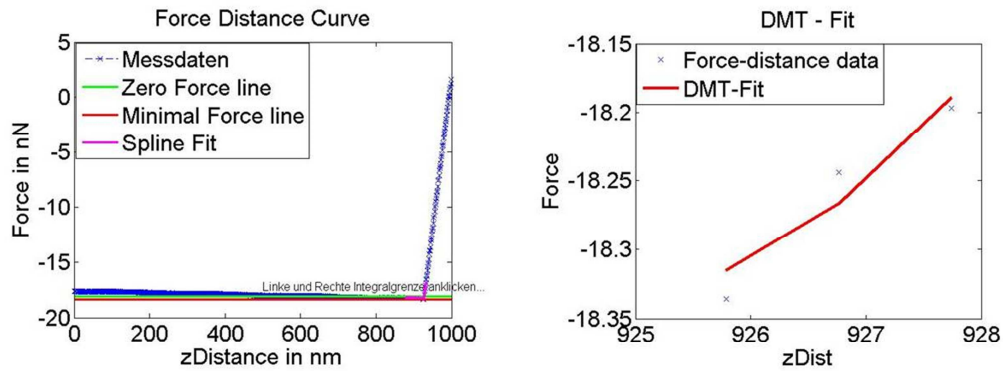
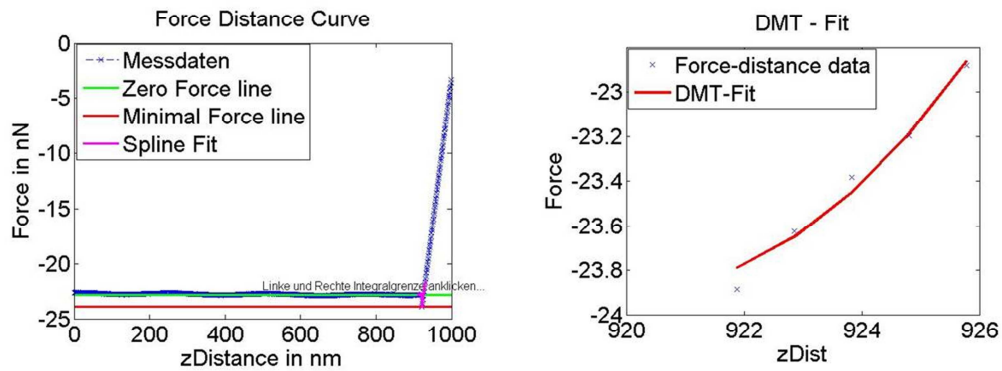


Abbildung 126: Zu Abbildung 48 gehörender Ausschnitt der Originalmessdaten aufgenommenener AFM-Kraft-Abstands-Kurven für a) 20 % BPSi 4 min Polymerisationszeit und b) 25 % BPSi 12 min Polymerisationszeit. Linke Spalte zeigt vollständige *Jump-into-contact*-Messkurve und Rechte Spalte zeigt ausgewählten Bereich für DMT-Anpassung.

a) 15 % NH₂Si (4min)



b) 20 % NH₂Si (4min)



c) Silicium-Wafer

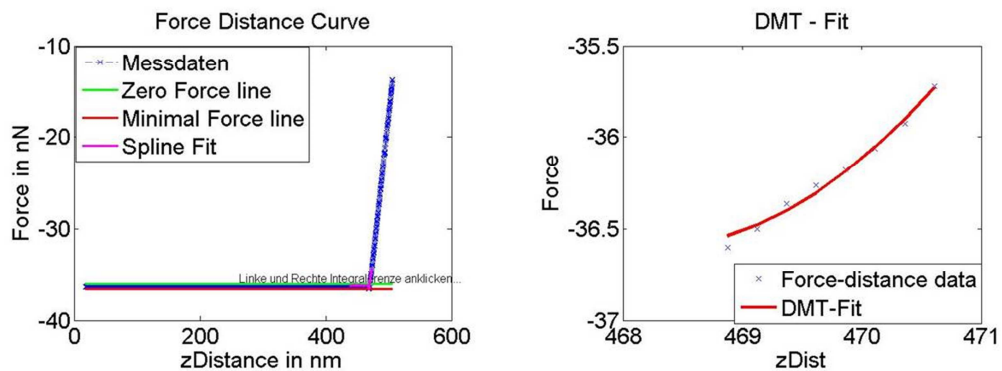


Abbildung 127: Zu Abbildung 48 gehörender Ausschnitt der Originalmessdaten aufgenommener AFM-Kraft-Abstands-Kurven für a) 15 % NH₂Si 4 min Polymerisationszeit und b) 20 % NH₂Si 4 min Polymerisationszeit c) Silicium-Wafer. Linke Spalte zeigt vollständige *Jump-into-contact*-Messkurve und Rechte Spalte zeigt ausgewählten Bereich für DMT-Anpassung.

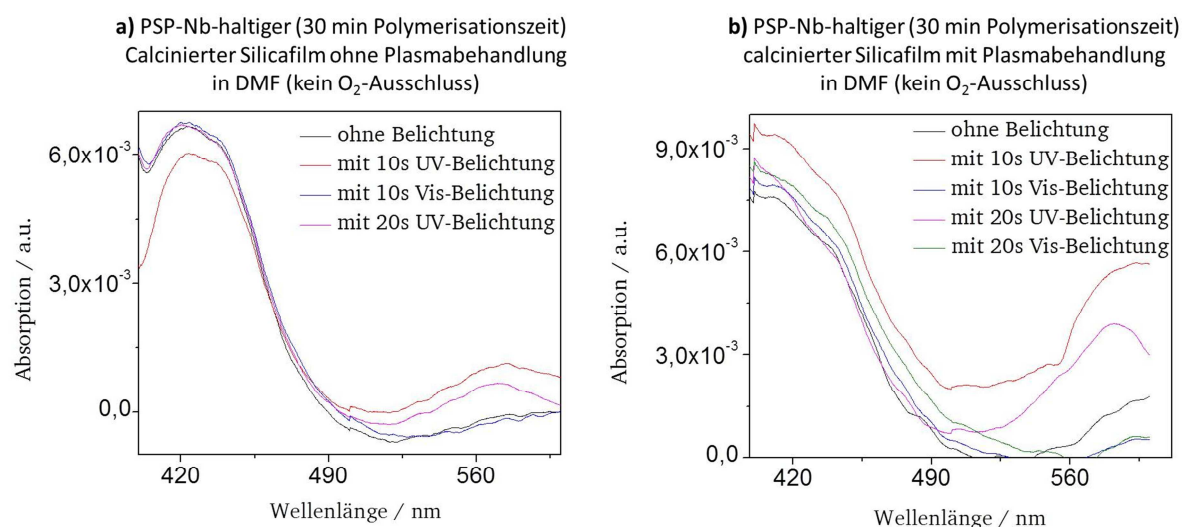


Abbildung 128: UV/Vis-spektroskopische Untersuchung bei Mehrfachschtaltung unter abwechselnder UV- und Vis-Bestrahlung von PSP-Nb-haltigen calcinierten Silicafilmen, nach Methode 2 (Kapitel 6.3.1., Abbildung 67).

Beobachtung des Herauslösens von PSP-Nb (**23**) während Mehrfachschtaltung von a) PSP-Nb-haltigem (30 min Polymerisationszeit) calciniertem Silicafilm ohne Plasmabehandlung in DMF (kein Sauerstoffausschluss) und b) PSP-Nb-haltigem (30 min Polymerisationszeit) calciniertem Silicafilm mit Plasmabehandlung in DMF (kein Sauerstoffausschluss).^[183] x-Achsenformatierung an vorhandene Daten angepasst.

Tabelle 19: XPS-Ergebnisse aller NH₂Si-Filme (10%–25%) vor und nach Anbindung von Trifluoracetylresten an reaktive Aminogruppen (volle Datenpunkte) für Abbildung 31. Die XPS-Messung wurden von Dipl.-Ing. Karl Kopp (Prof. Dr. Christian Hess / TU Darmstadt) durchgeführt. Diese Daten wurden in Langmuir^[38] publiziert. Copyright ACS.

Probe	C at%	O at%	N at%	Si at%	F at%	Na at%	Cl at%	xN:1Si	xF:1Si	xF:1N	%N modifiziert mit TFAA
10 mol% NH ₂ Si	33.9	43.5	1.7	19.6	-	1.3	-	0.9	-	-	-
10 mol% NH ₂ Si + TFAA	30.9	44.4	1.7	21.1	1.0	0.9	-	-	0.05	0.60	21
15 mol% NH ₂ Si	36.5	42.5	2.7	17.2	-	1.0	-	0.15	-	-	-
15 mol% NH ₂ Si + TFAA	34.6	41.5	2.1	19.5	1.3	0.9	-	-	0.07	0.62	20
25 mol% NH ₂ Si	39.6	39.6	3.5	16.0	-	1.2	-	0.23	-	-	-
25 mol% NH ₂ Si + TFAA	40.2	37.3	2.6	18.4	1.5	-	-	-	0.08	0.58	23

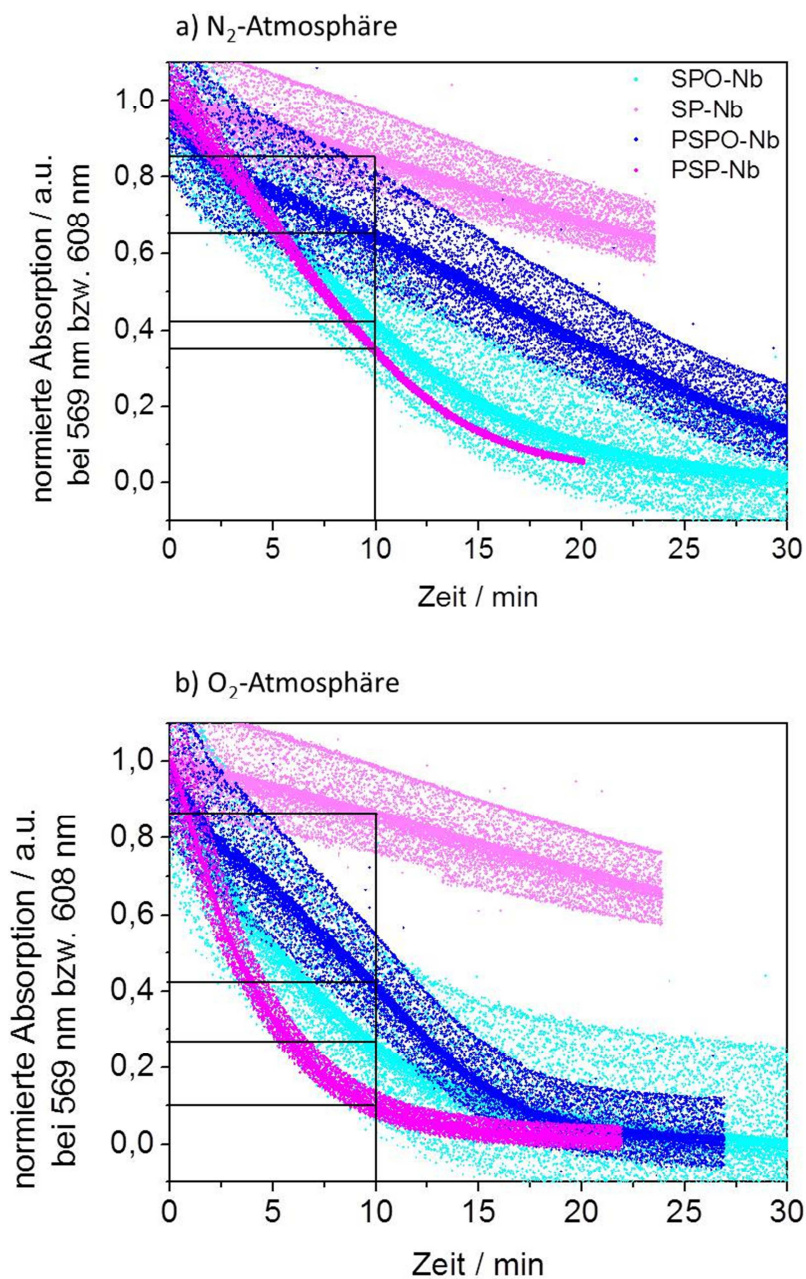


Abbildung 129: UV-Alterung von SP-Nb (**18**) (0,285 mM), PSP-Nb (**23**) (0,88 μ M), SPO-Nb (**21**) (0,285 mM) und PSPO-Nb (**24**) (1,82 μ M) unter a) Stickstoff-atmosphäre und b) Sauerstoffatmosphäre im DMF.

Tabelle 20: Zusammenfassung der Absorptionswerte aus Abbildung 67 von SP-Nb (**18**), PSP-Nb (**23**), SPO-Nb (**21**), PSPO-Nb (**24**) nach zehnminütiger UV-Belichtung unter Stickstoff- und O₂-Atmosphäre.

Verbindung	Absorptionswert unter N ₂ -Atmosphäre*	Absorptionswert unter O ₂ -Atmosphäre*
SP-Nb (18)	0,85	0,85
PSP-Nb (23)	0,35	0,10
SPO-Nb (21)	0,42	0,27
PSPO-Nb (24)	0,64	0,42

* $t_{UV\text{-Belichtung}} = 10 \text{ min}$

Fabio Krohm
Pulvermühlestrasse 36
7000 Chur
Schweiz

15.12.2016

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

(Unterschrift)

Fabio Krohm
Pulvermühlestrasse 36
7000 Chur
Schweiz

15.12.2016

Erklärung

Ich erkläre hiermit, daß ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

(Unterschrift)